

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

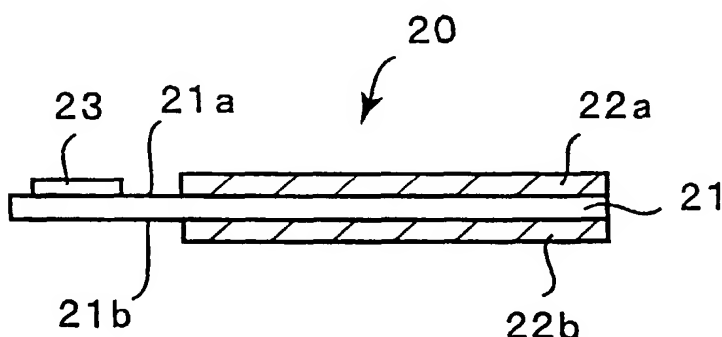
(10) 国際公開番号
WO 01/29918 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/66, 4/02, 特願平 2000-90583
4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40 2000 年 3 月 29 日 (29.03.2000) JP
特願平 2000-100405
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07297 2000 年 4 月 3 日 (03.04.2000) JP
特願平 2000-150496
(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 20 日 (20.10.2000) 2000 年 5 月 22 日 (22.05.2000) JP
特願平 2000-207274
(25) 国際出願の言語: 日本語 2000 年 7 月 7 日 (07.07.2000) JP
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願平 11/301646 1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP
特願平 11/357808 1999 年 12 月 16 日 (16.12.1999) JP
特願平 11/365306 1999 年 12 月 22 日 (22.12.1999) JP
特願平 11/374512 1999 年 12 月 28 日 (28.12.1999) JP
特願平 2000-39454 2000 年 2 月 17 日 (17.02.2000) JP
特願平 2000-47675 2000 年 2 月 24 日 (24.02.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田博昭 (IKEDA, Hiroaki) [JP/JP]. 藤本正久 (FUJIMOTO, Masahisa) [JP/JP]. 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]. 島 正樹 (SHIMA, Masaki) [JP/JP]. 八木弘雅 (YAGI, Hiromasa) [JP/JP]. 樽井久樹 (TARUI, Hisaki) [JP/JP]. 黒河宏史 (KUROKAWA, Hiroshi) [JP/JP]. 浅岡賢司 (ASAOKA, Kenji) [JP/JP]. 松田茂樹 (MATSUTA, Shigeki) [JP/JP]. 堂本洋一 (DOMOTO, Yoichi) [JP/JP]. 大下竜司 (OHSHITA, Ryuji) [JP/JP]. 加藤善雄 (KATO, Yoshio)

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池



(57) Abstract: An electrode for a lithium secondary cell characterized in that an active material thin film absorbing/desorbing lithium such as a microcrystalline silicon thin film or an amorphous silicon thin film is deposited on both sides of a platelike current collector.

(57) 要約:

リチウムを吸蔵・放出する微結晶シリコン薄膜及び非晶質シリコン薄膜などの活物質薄膜を、板状の集電体の両面上に堆積して形成したことを特徴とするリチウム二次電池用電極。



WO 01/29918 A1



[JP/JP]. 中島 宏 (NAKAJIMA, Hiroshi) [JP/JP]. 吉田智一 (YOSHIDA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,

PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

5 技術分野

本発明は、新規なリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

- 10 近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

- 15 負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りとも高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

- これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)）。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平 10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。
- 20
- 25

発明の開示

本発明者らは、銅箔等の集電体の上に、微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜などの、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を堆積して形成した電極をリチウム二次電池用電極として用いることにより、

5 充放電反応に伴う電極からの活物質の剥離や脱離等を抑制することができ、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができることを見出した。

しかしながら、このようなリチウム二次電池用電極においては、充放電反応によって集電体に大きな歪みを生じる場合があった。

- 10 本発明の目的は、充放電反応により生じる集電体の歪みを少なくすることができ、さらに充放電サイクル特性を向上させることができるリチウム二次電池用電極及びそれを用いたリチウム二次電池並びにリチウム二次電池電極用集電体を提供することにある。

- 15 本発明のリチウム二次電池用電極は、板状の集電体と、該集電体の両面上に堆積して形成された、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜とを備えることを特徴としている。

- 本発明において、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜としては、集電体の上に堆積して形成することができ、かつリチウムを吸蔵・放出することができる薄膜であれば、特に限定されるものではないが、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する、周期律表 IIB 族、IIIB 族、IV B 族及び V B 族の元素、並びに周期律表 4 周期、5 周期及び 6 周期の遷移金属元素の酸化物及び硫化物から選ばれる少なくとも 1 種の材料が挙げられる。これらの中でも、炭素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、アルミニウム、インジウム、亜鉛、カドミウム、ビスマス、及び水銀から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。高い電極容量を得るという観点からは、特にシリコン薄膜、ゲルマニウム薄膜、及びシリコンゲルマニ
- 20
- 25

ウム合金薄膜が好ましい。

シリコン薄膜の中でも、微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜が特に好ましい。微結晶シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出されるシリコン薄膜である。非晶質シリコン薄膜は、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されず、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されるシリコン薄膜である。

またゲルマニウム薄膜としては、非晶質ゲルマニウム薄膜または微結晶ゲルマニウム薄膜が好ましい。シリコンゲルマニウム合金薄膜としては、非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜または微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜が好ましい。シリコン、ゲルマニウムについては後述の実施例で記載したように良好な結果が得られている。シリコン、ゲルマニウムは任意の割合で固溶するので、シリコンゲルマニウム合金についても同様の効果が期待できる。

本発明において活物質薄膜を形成する方法としては、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法などの気相中から薄膜を凝集して堆積させる方法並びにめっき法が挙げられる。

活物質薄膜は、集電体の両面において、それぞれの活物質薄膜のリチウムとの放電充放電反応量が、単位面積当りで実質的に同じになるように形成されることが好ましい。従って、集電体の両面において、それぞれの活物質薄膜の厚みが、実質的に同じになるように各活物質薄膜が形成されることが好ましい。

本発明における集電体としては、例えば金属箔を用いることができる。金属箔としては、活物質薄膜との密着性を高めるという観点からは、活物質薄膜と合金化し得る金属からなる金属箔であることが好ましい。シ

- リコン薄膜及びゲルマニウム薄膜を活物質薄膜として形成する場合、集電体としては特に銅箔であることが好ましい。また、銅箔としては、表面粗さ R_a が大きい銅箔である、電解銅箔が好ましい。このような電解銅箔としては、圧延銅箔などの銅箔を電解液中に浸漬し、銅箔の両面に
- 5 電解法により銅を析出させて両面を粗面化した電解銅箔が挙げられる。

また、集電体の両面上に中間層を形成し、この中間層の上に活物質薄膜を形成してもよい。この場合、中間層は、活物質薄膜と合金化する材料から形成することが好ましい。このような中間層を形成することにより、活物質薄膜中に中間層の成分を拡散させることができる。

- 10 また、中間層を形成する場合の集電体は、中間層の材料よりも機械的強度の高い金属または合金からなる箔であることが好ましい。例えば、中間層として銅層を形成する場合、集電体としてニッケル箔を用いることが好ましい。例えば、表面が粗面化されたニッケル箔（電解ニッケル箔など）の上に、銅層を形成してもよい。また、ニッケル箔の上に電解
- 15 法により、銅を析出させ、これによって粗面化したニッケル箔を用いてもよい。

本発明において、活物質薄膜が形成される集電体の両面は、互いに実質的に同一の表面粗さ R_a を有していることが好ましい。

- また、本発明において、集電体の両面の表面粗さ R_a は、それぞれ 0. 0 1 μm 以上であることが好ましく、0. 0 1 \sim 1 μm であることがさらに好ましい。また、集電体の表面粗さ R_a は、後述する電解銅箔の表面粗さ R_a 程度であることが好ましい。従って、集電体の表面粗さ R_a は 0. 1 μm 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 0. 1 \sim 1 μm である。また、表面粗さ R_a と局部山頂の平均間隔 S が、1 0 0 $R_a \geq S$ の関係を有することが好ましい。
- 20
- 25

表面粗さ R_a 及び局部山頂の平均間隔 S は、日本工業規格 (J I S B

0601-1994)に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

本発明に従う好ましい実施形態のリチウム二次電池用電極においては、活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されてお
5 り、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していることを特徴としている。

柱状部分のまわりには隙間が形成されているため、充放電反応により活物質の膨張及び収縮が繰り返されても、このような膨張収縮を柱状部分のまわりに形成された隙間により吸収することができる。従って、活
10 物質薄膜が集電体から脱離及び剥離等をすることなく充放電反応を繰り返すことができる。

活物質薄膜の厚み方向において、少なくとも厚みの1/2以上の部分が、上記切れ目によって柱状に分離されていることが好ましい。

また、上記切れ目は、好ましくは活物質薄膜の膨張収縮により形成さ
15 れる。

また、上記切れ目は、電池を組み立てた後の充放電反応により形成してもよいし、電池を組み立てる前の充放電反応により形成してもよい。

本発明において、活物質薄膜の表面には凹凸が形成されていることが好ましい。また、上記切れ目は、該薄膜表面の凹凸の谷部から集電体に向
20 かって厚み方向に形成されていることが好ましい。

上記薄膜表面の凹凸は、好ましくは集電体表面の凹凸に対応して形成されている。また、集電体表面の凹凸の凸部は、錐体状であることが好ましい。

さらに、活物質薄膜の柱状部分の上方は、丸みを帯びた形状であるこ
25 とが好ましい。

本発明に従う好ましい他の実施形態においては、上記切れ目が形成さ

れる前の活物質薄膜には、面方向に網目状に連なりかつ集電体に向かって厚み方向に延びた低密度領域が形成されており、該低密度領域に沿って上記切れ目が厚み方向に形成されていることを特徴としている。

- 5 本発明においては、活物質薄膜に集電体成分が拡散していることが好ましい。活物質薄膜に集電体成分が拡散することにより、活物質薄膜と集電体との密着性がさらに高まり、集電体からの活物質薄膜の剥離をさらに有効に防止することができる。従って、充放電サイクル特性をさらに優れたものにすることができる。

- 10 活物質薄膜としてリチウムと合金化する活物質からなる薄膜を用い、集電体としてリチウムと合金化しない材料からなる集電体を用いる場合、集電体成分の拡散によって、リチウムの吸蔵・放出に伴う集電体近傍の薄膜部分の膨張収縮を相対的に小さくすることができる。従って、薄膜と集電体との密着状態をさらに良好に保つことができる。

- 15 薄膜における集電体成分の濃度は、集電体近傍で高く、薄膜表面に近づくにつれて減少していることが好ましい。このような濃度勾配を有することにより、集電体近傍では薄膜の膨張収縮が抑制され、薄膜と集電体の密着状態が保たれると共に、薄膜表面近傍では活物質の量が相対的に多くなるので、高い充放電容量を維持することができる。

- 20 拡散した集電体成分は、薄膜中において、薄膜成分と金属間化合物を形成せずに、固溶体を形成していることが好ましい。ここで、金属間化合物とは、金属同士が特定の比率で化合した特定の結晶構造を有する化合物をいう。薄膜成分と集電体成分が薄膜中において、金属間化合物ではなく、固溶体を形成することにより、薄膜と集電体との密着状態がより良好となり、より高い充放電容量を得ることができる。

- 25 本発明において、集電体成分が拡散している領域の厚みは、特に限定されるものではないが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

また、上述のように、集電体の上に中間層を形成し、該中間層の上に活物質薄膜を形成する場合、活物質薄膜中に中間層の成分が拡散していることが好ましい。このような中間層成分の濃度は、活物質薄膜中において、中間層近傍で高く、活物質薄膜表面に近づくにつれて減少していることが好ましい。また、拡散した中間層の成分は、薄膜中において、薄膜成分と金属間化合物を形成せずに、固溶体を形成していることが好ましい。金属間化合物ではなく、固溶体を形成することにより、薄膜と中間層との密着状態がより良好となり、より高い充放電容量を得ることができる。

- 5 10 本発明において用いる集電体は、上記本発明の条件を満足できるものであれば特に限定されるものではない。集電体の具体例としては、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タンゲステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

本発明における活物質薄膜には、不純物がドーブされていてもよい。

- 15 20 このような不純物としては、例えば、リン、アルミニウム、ヒ素、アンチモン、ホウ素、ガリウム、インジウム、酸素、窒素等の周期律表 III B 族、IV B 族、V B 族、VI B 族の元素を挙げることができる。

また、本発明における活物質薄膜は、複数の層を積層して形成されていてもよい。積層された各層においては、組成、結晶性、不純物濃度等が異なってもよい。また、薄膜の厚み方向に傾斜構造を有するものであってもよい。例えば、組成、結晶性、不純物濃度等を厚み方向に変化させた傾斜構造とすることができる。

本発明における活物質薄膜は、リチウムと合金を形成することによりリチウムを吸蔵する活物質薄膜であることが好ましい。

- 25 30 また、本発明における活物質薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、活物質薄膜を形成する際に添加して

もよい。すなわち、リチウムを含有する活物質薄膜を形成することにより、活物質薄膜にリチウムを添加してもよい。また、活物質薄膜を形成した後に、活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的に

5 リチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

また、本発明の活物質薄膜の厚みは、高い充放電容量を得るためには、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極を用いたことを特徴としている。

10 上記本発明のリチウム二次電池用電極は、本発明のリチウム二次電池において、負極として用いてもよいし、正極として用いてもよいが、一般に上記活物質薄膜の金属リチウムに対する標準電位は低いので、負極として用いることが好ましい。

この場合の正極としては、特に制限されるものではないが、従来から
15 リチウム二次電池の正極として用いられているものを用いることができる。このような正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他に
20 も、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、
25 メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1，2

ージメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、γ-ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

15 本発明のリチウム二次電池において、正極と負極の組み合わせによる電極構造は、特に限定されるものではなく、種々の電極構造を採用することができる。

例えば、本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、集電体の両面上に正極活物質層を設けた正極とを、セパレータを介して交互に積層したスタック型の電極構造を有していてもよい。

また、本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、集電体の両面上に正極活物質層を設けた正極との間にセパレータを介在させ、これらをスパイラル状に巻き付けた電極構造を有していてもよい。このような電極構造を有するリチウム二次電池として、円筒型リチウム二次電池及び角形リチウム二次電池が知られている。

また、U字形状に折り曲げられた一方の電極内に、他方の電極を挿入

した挟み込みの電極構造であってもよい。

- 上記挟み込みの電極構造を有するリチウム二次電池の1つとして、U字形状に折り曲げられた集電体の内側に一对の正極活物質層が対向するように設けられた正極と、集電体の両面上に負極活物質層が設けられ、
- 5 上記U字形状の正極の内側に挿入される負極と、上記正極の正極活物質層と上記負極の負極活物質層の間に配置されるセパレータとを備え、上記負極が上記本発明のリチウム二次電池用電極であることを特徴とするリチウム二次電池が挙げられる。

- 上記本発明のリチウム二次電池において、両面上に活物質層が設けられた集電体として、片面上に活物質層が設けられた2つの集電体を背面で互いに貼り合わせたものを用いてもよい。
- 10

本発明のリチウム二次電池電極用集電体は、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜が堆積して形成される表面を両面に有することを特徴としている。

- 15 本発明の集電体は、上述のように、その両面が実質的に同一の表面粗さ R_a を有することが好ましく、また両面の表面粗さ R_a がそれぞれ $0.01\mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.01\sim 1\mu m$ であることがさらに好ましい。

- 本発明の集電体は、金属箔であることが好ましく、活物質薄膜がシリコン薄膜などである場合には、銅箔であることが好ましい。銅箔としては、表面粗さ R_a が大きな銅箔である、電解銅箔であることが好ましい。このような電解銅箔としては、例えば、銅箔の両面に電解法により銅を析出させることにより粗面化した銅箔が挙げられる。
- 20

25 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例において作製した負極を示す平面図である。

図 2 は、本発明の実施例において作製した正極を示す平面図である。

図 3 は、本発明の実施例において作製した負極を示す側面図である。

図 4 は、本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図である。

- 5 図 5 は、本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。

図 6 は、本発明に従うスタック型リチウム二次電池内の電極構造を示す部分切欠斜視図である。

- 10 図 7 は、図 6 に示す電極を外装体内に収納した本発明のスタック型リチウム二次電池を示す斜視図である。

図 8 は、本発明に従うラミネートタイプのリチウム二次電池の一例を示す断面模式図である。

図 9 は、本発明に従うコイン型リチウム二次電池の一例を示す断面模式図である。

- 15 図 10 は、本発明に従うコイン型リチウム二次電池の一例を示す平面図である。

図 11 は、本発明に従う円筒型リチウム二次電池の一例を示す分解斜視図である。

- 20 図 12 は、本発明に従う角形リチウム二次電池の一例を示す分解斜視図である。

図 13 は、参考例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。

図 14 は、参考例の電極の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2000 倍）である。

- 25 図 15 は、参考例の電極の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 5000 倍）である。

図 1 6 は、参考例の電極の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 倍）である。

図 1 7 は、参考例の電極の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2 5 0 0 倍）である。

- 5 図 1 8 は、参考例の電極のシリコン薄膜を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 1 9 は、参考例の電極のシリコン薄膜を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

- 10 図 2 0 は、参考例の電極のシリコン薄膜をやや斜め方向から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 2 1 は、参考例の電極のシリコン薄膜をやや斜め方向から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

図 2 2 は、参考例においてシリコン薄膜に切り目が形成され、柱状に分離される状態を示す断面模式図である。

- 15 図 2 3 は、参考例の電極 a 1 のシリコン薄膜の断面を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率 1 2 5 0 0 倍）である。

図 2 4 は、参考例の電極 a 2 のシリコン薄膜の断面を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率 2 5 0 0 0 倍）である。

図 2 5 は、図 2 3 に示す電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。

- 20 図 2 6 は、図 2 4 に示す電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。

図 2 7 は、参考例の電極 a 1 のシリコン薄膜の表面を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 2 8 は、参考例の電極 a 2 のシリコン薄膜の表面を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

- 25 図 2 9 は、参考例における電極 a 2 のシリコン薄膜の深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。

図 3 0 は、参考例において真空蒸着法により薄膜を形成する装置の構成を示す模式図である。

図 3 1 は、参考例の電極 a 7 の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2 0 0 0 倍）である。

- 5 図 3 2 は、参考例の電極 a 7 の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 0 倍）である。

図 3 3 は、参考例の電極 a 8 の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2 0 0 0 倍）である。

- 10 図 3 4 は、参考例の電極 a 8 の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 0 倍）である。

図 3 5 は、参考例の電極 a 7 の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 倍）である。

図 3 6 は、参考例の電極 a 7 の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2 5 0 0 倍）である。

- 15 図 3 7 は、参考例の電極 a 8 の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 倍）である。

図 3 8 は、参考例の電極 a 8 の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2 5 0 0 倍）である。

- 20 図 3 9 は、参考例の電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 4 0 は、参考例の電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

図 4 1 は、参考例の電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

- 25 図 4 2 は、参考例の電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

図 4 3 は、参考例の電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 4 4 は、参考例の電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

- 5 図 4 5 は、参考例の電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 4 6 は、参考例の電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

- 10 図 4 7 は、参考例の電極 a 7 の充放電前のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 4 8 は、参考例の電極 a 8 の充放電前のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 4 9 は、参考例の電極 a 7 のゲルマニウム薄膜の深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。

- 15 図 5 0 は、参考例の電極 a 8 のゲルマニウム薄膜の深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。

図 5 1 は、参考例の電極 a 1 1 の充放電前の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2 0 0 0 倍）である。

- 20 図 5 2 は、参考例の電極 a 1 1 の充放電前の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 0 倍）である。

図 5 3 は、参考例の電極 a 1 1 の充放電前のシリコン薄膜を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 5 4 は、参考例の電極 a 1 1 の充放電後のシリコン薄膜を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

- 25 図 5 5 は、銅箔とシリコン薄膜の界面付近を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 万倍）である。

図 5 6 は、銅箔とシリコン薄膜の界面付近を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 万倍）である。

図 5 7 は、電極 c 1 における混合層の深さ方向の銅及び水素濃度分布を示す図である。

- 5 図 5 8 は、電極 c 3 における混合層の深さ方向の銅及び水素濃度分布を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 以下、本発明の実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は
10 以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

（実施例 1）

〔負極の作製〕

- 図 1 及び図 3 に示すような負極 2 0 を作製した。図 1 は平面図であり、
15 図 3 は側面図である。図 3 に示すように、電解銅箔 2 1 の一方の面 2 1 a の上に微結晶シリコン薄膜 2 2 a を形成し、他方の面 2 1 b の上にも同様に微結晶シリコン薄膜 2 2 b を形成した。

- 電解銅箔 2 1 は、圧延銅箔を電解液中に浸漬し、その両面に電解法により銅を析出させて両面を粗面化した銅箔である。電解銅箔 2 1 の大きさは 2 0 mm × 3 0 mm であり、微結晶シリコン薄膜 2 2 a 及び 2 2 b を形成した領域の大きさは 2 0 mm × 2 0 mm である。電解銅箔 2 1 の厚みは 1 8 μ m であり、微結晶シリコン薄膜 2 2 a 及び 2 2 b の厚みはそれぞれ約 5 μ m である。電解銅箔 2 1 の表面 2 1 a 及び 2 1 b の表面粗さ R a は 0 . 2 0 μ m であり、局部山頂の平均間隔 S は 1 0 μ m である。
25

微結晶シリコン薄膜 2 2 a 及び 2 2 b は、プラズマ C V D 法により形

成した。原料ガスとしてシラン (SiH_4) ガスを用い、キャリアガスとして水素ガスを用いた。薄膜形成条件は、 SiH_4 流量 : 10 s c c m、 H_2 ガス流量 : 200 s c c m、基板温度 : 180℃、反応圧力 40 P a、高周波電力 : 555 Wとした。なお、ここで流量の単位 s c c mは、0℃、1気圧 (101.33 k P a) の1分間当りの体積流量 ($\text{cm}^3/\text{分}$) であり、Standard Cubic Centimeters Per Minute の略である。

図1及び図3に示すように、微結晶シリコン薄膜22a及び22bが形成されていない電解銅箔21の表面21aの領域上に、ニッケル製のタブ23を取り付け、負極電極を完成した。

〔正極の作製〕

図2に示すような正極25を作製した。図2に示すように、集電体であるアルミニウム箔26の上に、 LiCoO_2 正極合剤スラリーを塗布した後乾燥し、正極活物質層27a及び27bを形成した。アルミニウム箔26としては、大きさ20mm×60mmのものをを用いた。正極活物質層27a及び27bの形成面積は、それぞれ20mm×20mmとした。正極合剤スラリーは以下のようにして調製した。

出発原料として、 Li_2CO_3 及び CoCO_3 を用いて、 $\text{Li} : \text{Co}$ の原子比が1 : 1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径17mmの金型でプレスし加圧成形した後、空気中において800℃で24時間焼成し、 LiCoO_2 の焼成体を得た。これを乳鉢で平均粒子径20 μm となるまで粉砕した。

得られた LiCoO_2 粉末90重量部、及び導電材としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンを5重量部含む5重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。

アルミニウム箔 26 の裏面に、図 2 に示すようにアルミニウム製のタブ 28 を取り付け、正極電極を完成した。

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、
5 LiPF₆ を 1 モル／リットル溶解して電解液を調製し、これを以下の電池の作製において用いた。

〔電池の作製〕

図 4 は、作製したリチウム二次電池を示す平面図である。図 5 は、図 4 の A-A 線に沿う断面図である。図 5 に示すように、アルミラミネートフィルムからなる封筒型の容器 30 内に、上記の負極 20 及び正極 25 を配置することにより、電池が組み立てられている。正極活物質層 27a 及び 27b が内側となるように正極 25 を折り曲げ、その内側に負極 20 が挿入されている。負極 20 の微結晶シリコン薄膜 22a は、セパレーター 29a を介して正極活物質層 27a と対向しており、微結晶
15 シリコン薄膜 22b は、セパレーター 29b を介して正極活物質層 27b と対向している。このような状態で、容器 30 内に正極 25 及び負極 20 を挿入した後、105℃で 2 時間の真空加熱処理を行い、次に上記の電解液を容器 30 内に注入した後、図 4 に示す封口部 31 で封口し、リチウム二次電池を作製した。

20 (比較例 1)

〔負極の作製〕

電解銅箔 21 の一方の面 21a 上にのみ微結晶シリコン薄膜 22a を形成する以外は、上記実施例 1 の負極の作製と同様にして負極を作製した。

25 〔正極の作製〕

図 2 に示すアルミニウム箔 26 の上に、正極活物質層として正極活物

質層 27a のみを形成する以外は、上記実施例 1 の正極の作製と同様に
して正極を作製した。

〔電池の作製〕

上記実施例 1 と同様に、正極 25 を正極活物質層 27a が内側となる
5 ように 2 つに折り曲げ、その間に負極 20 を挿入した。微結晶シリコン
薄膜 22a と正極活物質層 27a の間にはセパレーター 29a を介し、
微結晶シリコン薄膜 22b が設けられていない電解銅箔 21 の面と、正
極活物質層 27b が設けられていないアルミニウム箔 26 の面との間に
はセパレーター 29b を介し、その他は上記実施例 1 と同様にしてリチ
10 ウム二次電池を作製した。

（充放電サイクル試験）

上記の実施例 1 及び比較例 1 のリチウム二次電池について、充放電サ
イクル試験を行った。充放電の条件は、25℃において充放電電流密度
0.2mA/cm²で4.2Vまで充電した後、2.75Vまで放電し、
15 これを 1 サイクルの充放電とし、各電池について 15 サイクル目の容量
維持率を測定した。なお、1 サイクル目の放電容量は、実施例 1 の電池
が 25mAh であり、比較例 1 の電池が 12mAh であった。

結果を表 1 に示す。

20 表 1

電池	15 サイクル目の容量維持率
実施例 1	99%
比較例 1	97%

表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 1 の電池は、比較例 1 の

電池に比べ、高い容量維持率を示している。これは、負極集電体の両面に微結晶シリコン薄膜を形成することにより、負極集電体の充放電反応によって生じる歪みが軽減され、負極集電体からの活物質薄膜の剥離が抑制されたことによるものであると思われる。

5 (実施例 2)

本発明に従うリチウム二次電池として、正極及び負極が図 6 に示すようなスタック構造となるように組み合わされたりチウム二次電池を作製した。

〔負極の作製〕

- 10 実施例 1 で用いた両面を粗面化した電解銅箔の両面上に、実施例 1 と同様にして厚み約 $5\ \mu\text{m}$ の微結晶シリコン薄膜を形成し負極とした。

〔正極の作製〕

- 15 実施例 1 と同様にして得られた LiCoO_2 粉末 85 重量部、導電材としての人造黒鉛粉末 10 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン 5 重量部を含む 5 重量%の N-メチルピロリドン水溶液を作製し、正極合剤スラリーとした。これを、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面の上に塗布した後乾燥し、両面上に正極活物質層が形成された正極とした。

〔電池の作製〕

- 20 以上のようにして得られた、両面上に微結晶シリコン薄膜を形成した負極 4 1 と、両面上に正極活物質層を形成した正極 4 2 とを、図 6 に示すように、セパレータ 4 3 を介して交互に積層しスタック型電極構造を構成した。なお、負極 4 1 の上方端部には負極タブ 4 1 a が設けられており、正極 4 2 の上方端部には正極タブ 4 2 a が設けられている。負極
25 4 1 及び正極 4 2 をそれぞれ 8 枚用い、正極と負極の組み合わせを 8 段積層した。

上記のスタック状に積層した電極群を、図 7 に示すような、アルミニウム製ラミネートからなる外装体 4 4 の内部に挿入した後、外装体 4 4 内に電解液を注液して封口した。負極タブ 4 1 a 及び正極タブ 4 2 a が外装体 4 4 の外部に出るように配置して、封口した。

- 5 なお、外装体 4 4 内に注液する電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの 4 : 6 混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解したものを用いた。

(比較例 2)

- 天然黒鉛を活物質として用いた負極を作製した。具体的には、天然黒鉛粉末 9 5 重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン 5 重量部を含む 5 重量%の N-メチルピロリドン水溶液を作製し、負極合剤スラリーとした。これを、厚み $18 \mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面上に塗布した後乾燥し、負極とした。
- 10

- 以上のようにして得られた負極を用いる以外は、上記実施例 2 と同様にして図 6 及び図 7 に示すリチウム二次電池を作製した。
- 15

- 実施例 2 及び比較例 2 のリチウム二次電池の放電容量、平均放電電圧、体積当たりのエネルギー密度及び重量当たりのエネルギー密度を表 2 に示す。なお、実施例 2 で用いた正極活物質の初期放電容量を 150 mAh/g とし、実施例 2 で用いた負極活物質の初期放電容量を 3200 mAh/g とし、比較例 2 で用いた負極活物質の初期放電容量を 370 mAh/g としている。
- 20

表 2

	放電容量 (mA h)	平均放電電圧 (V)	体積当たりのエネルギー密度 (Wh/l)	重量当たりのエネルギー密度 (Wh/kg)
実施例 2	690	3.5	309	201
比較例 2	590	3.7	279	156

表 2 に示すように、本発明に従うリチウム二次電池用電極を負極として用いた実施例 2 は、従来のグラファイトの負極を用いた比較例 2 に比べ、体積当たりのエネルギー密度及び重量当たりのエネルギー密度が高くなることがわかる。

(実施例 3)

図 8 に示すコイン型のリチウム二次電池を作製した。負極は、負極集電体 51 の両面上に、それぞれ微結晶シリコン薄膜 52 a 及び 52 b を形成することにより構成されている。負極集電体 51 としては、実施例 2 に用いた両面が粗面化された電解銅箔を用いている。また、微結晶シリコン薄膜 52 a 及び 52 b も、実施例 2 と同様にして形成されている。

正極は、U 字形状に曲げられた正極集電体 54 の内側に、正極活物質層 55 a 及び 55 b を設けることにより構成されている。正極集電体 54 としては、実施例 2 において用いたアルミニウム箔と同様のアルミニウム箔が用いられている。また、正極活物質層 55 a 及び 55 b も、実施例 2 における正極活物質層と同様にして形成されている。

図 8 に示すように、U 字形状に折り曲げられた正極集電体 54 の内側に、負極が挿入されている。負極の負極活物質層であるシリコン薄膜 52 a 及び 52 b と、正極の正極活物質層 55 a 及び 55 b との間には、それぞれセパレータ 56 a 及び 56 b が配置されている。

負極集電体 5 1 は負極タブ 5 3 と接続されており、負極タブ 5 3 は、負極缶 5 8 に接続されている。負極缶 5 8 側の正極集電体 5 4 と、負極缶 5 8 との間には、絶縁シート 5 7 が設けられており、絶縁シート 5 7 によって、負極缶 5 8 と正極集電体 5 4 とが電氣的に絶縁されている。

- 5 正極集電体 5 4 は、正極缶 5 9 と接するように設けられており、これにより正極集電体 5 4 と正極缶 5 9 とが電氣的に接続されている。負極缶 5 8 と正極缶 5 9 の間には、絶縁パッキング 6 0 が設けられており、これにより電氣的に絶縁され、電池缶内が密閉されている。電池缶内には、実施例 2 と同様の電解液が封入されている。

10 (比較例 3)

負極として、比較例 2 と同様の天然黒鉛を活物質とした負極活物質層を形成したものをを用いる以外は、上記実施例 3 と同様にしてコイン型のリチウム二次電池を作製した。

- 15 実施例 3 及び比較例 3 のコイン型リチウム二次電池の放電容量、平均放電電圧、体積当たりのエネルギー密度、及び重量当たりのエネルギー密度を表 3 に示す。

表 3

	放電容量 (mA h)	平均放電電圧 (V)	体積当たりのエネルギー密度 (Wh/l)	重量当たりのエネルギー密度 (Wh/kg)
実施例 3	3 0	3. 5	2 1 0	1 1 7
比較例 3	2 5. 5	3. 7	1 8 9	9 4

- 20 表 3 に示すように、本発明に従うリチウム二次電池用電極を負極に用いた実施例 3 のリチウム二次電池は、比較例 3 のリチウム二次電池に比

べ、体積当たり及び重量当たりのエネルギー密度において優れていることがわかる。

(実施例 4)

図 9 に示すラミネートタイプのリチウム二次電池を作製した。図 9 に
5 おいて、負極 6 1 は、図 8 に示す負極と同様に、電解銅箔の両面上に膜厚 $5 \mu\text{m}$ の微結晶シリコン薄膜を形成することにより構成されている。正極 6 2 も、図 8 に示す正極と同様に、U 字形状に折り曲げられた正極集電体であるアルミニウム箔の内側に、一対の正極活物質層を設けることにより構成されている。負極 6 1 が、U 字形状の正極 6 2 の内側に挿
10 入されて 1 組の電池 6 5 が構成されている。負極 6 1 からは負極タブ 6 3 が外部に取り出され、正極 6 2 からは正極タブ 6 4 が外部に取り出されている。この 1 組の電池 6 5 を 4 段積層し、アルミニウムラミネートからなる外装体 6 6 の内部に挿入されている。なお、図 9 には、1 組の電池 6 5 を 3 段積層した状態が示されているが、実際には上述のように
15 4 段積層されている。外装体 6 6 の内部には、実施例 2 と同様の電解液が注入されている。

図 10 は、図 9 に示すラミネートタイプのリチウム二次電池の平面図である。図 10 に示すように、外装体 6 6 の三方を溶着し、溶着部 6 7 が形成されている。負極タブ 6 3 及び正極タブ 6 4 は、外装体 6 6 の外
20 部に引き出されている。

(比較例 4)

比較例 2 と同様に、負極としてグラファイトを用いた負極を用いる以外は、上記実施例 4 と同様にしてラミネートタイプのリチウム二次電池を作製した。

25 実施例 4 及び比較例 4 のリチウム二次電池の放電容量、平均放電電圧、体積当たりのエネルギー密度、及び重量当たりのエネルギー密度を表 4

に示す。

表 4

	放電容量 (mA h)	平均放電電圧 (V)	体積当たりのエネルギー密度 (Wh/l)	重量当たりのエネルギー密度 (Wh/kg)
実施例 4	3 1 0	3. 5	2 5 0	1 5 5
比較例 4	2 6 0	3. 7	2 2 2	1 2 5

表 4 から明らかなように、本発明に従うリチウム二次電池用電極を負
5 極に用いた実施例 4 のリチウム二次電池は、比較例 4 のリチウム二次電池に比べ、体積当たり及び重量当たりのエネルギー密度において優れている。

(実施例 5)

図 1 1 に示す円筒型のリチウム二次電池を作製した。正極 7 1 と負極
10 7 2 の間にセパレータ 7 3 を挟み、さらに正極 7 1 の外側にさらに別のセパレータ 7 3 を配置し、この状態でスパイラル状に巻き付けて電池缶内に挿入されている。正極 7 1 及び負極 7 2 としては、実施例 2 と同様に、アルミニウム箔の両面上に正極活物質層を形成したもの及び電解銅箔の両面上に微結晶シリコン薄膜を形成したものをを用いた。電池缶内には、実施例 2 と同様の電解液が注入されている。
15

負極 7 2 は負極缶 7 4 にリードによって電氣的に接続されており、正極 7 1 は正極端子 7 5 にリードにより電氣的に接続されている。

(比較例 5)

負極として、グラファイトを活物質とした比較例 2 と同様の負極を用
20 いる以外は、上記実施例 5 と同様にして円筒型リチウム二次電池を作製した。

実施例 5 及び比較例 5 のリチウム二次電池の放電容量、平均放電電圧、体積当たりのエネルギー密度、及び重量当たりのエネルギー密度を表 5 に示す。

5 表 5

	放電容量 (mA h)	平均放電電圧 (V)	体積当たりのエネルギー密度 (Wh/l)	重量当たりのエネルギー密度 (Wh/kg)
実施例 5	770	3.5	350	168
比較例 5	650	3.7	313	127

表 5 から明らかなように、本発明に従うリチウム二次電池用電極を負極として用いた実施例 5 のリチウム二次電池は、比較例 5 のリチウム二次電池に比べ、体積当たり及び重量当たりのエネルギー密度において優
10 れている。

(実施例 6)

図 1 2 に示す角形リチウム二次電池を作製した。図 1 1 に示す円筒型リチウム二次電池と同様に、正極 7 1 と負極 7 2 の間及び正極 7 1 の外側に、それぞれセパレータ 7 3 を配置し、これをスパイラル状に巻き取
15 った後、扁平化して負極缶 7 4 内に収納している。負極 7 2 としては、実施例 2 と同様に電解銅箔の両面に微結晶シリコン薄膜を形成したものを用いた。負極 7 2 はリードにより負極缶 7 4 に電氣的に接続されており、正極 7 1 はリードにより、正極端子 7 5 に電氣的に接続されている。電池缶内には、実施例 2 と同様の電解液が注入されている。

20 (比較例 6)

負極として、グラファイトを活性物質とした比較例 2 と同様の負極を用

いる以外は、上記実施例 6 と同様にして角形リチウム二次電池を作製した。

実施例 6 及び比較例 6 の放電容量、平均放電電圧、体積当たりのエネルギー密度、及び重量当たりのエネルギー密度を表 6 に示す。

5

表 6

	放電容量 (mA h)	平均放電電圧 (V)	体積当たりのエネルギー密度 (Wh/l)	重量当たりのエネルギー密度 (Wh/kg)
実施例 6	700	3.5	309	181
比較例 6	600	3.7	280	139

表 6 から明らかなように、本発明に従うリチウム二次電池用電極を負極として用いた実施例 6 のリチウム二次電池は、比較例 6 のリチウム二次電池に比べ、体積当たり及び重量当たりのエネルギー密度において優

れている。

<参考実験>

以下、電解銅箔の片面上にのみシリコン薄膜を形成した電極を作製し、充放電反応によるシリコン薄膜の状態の変化を観察した。

15 (参考実験 1)

[負極の作製]

集電体として、片面のみが粗面化された電解銅箔 (厚み $18\mu\text{m}$ 、粗面化された面の表面粗さ $R_a = 0.188\mu\text{m}$ 、平均間隔 $S = 11\mu\text{m}$) を用い、粗面化された面の上のみ、上記実施例 1 と同一の薄膜形成条件で、プラズマ CVD 法により、微結晶シリコン薄膜 (厚み約 $10\mu\text{m}$)

20 を作製し、得られたサンプルを直径 17mm となるように打ち抜き、電

極 a 1 を作製した。

〔正極の作製〕

上記実施例 1 と同様にして得られた LiCoO_2 粉末 80 重量部と、
導電材としてのアセチレンブラック 10 重量部と、結着剤としてのポリ
5 テトラフルオロエチレン 10 重量部とを混合し、これをの混合物を直径
1.7 mm の金型でプレスし加圧成形し、得られた成形体に正極集電体と
してのアルミニウム箔を取り付けて、ペレット状の正極を作製した。

〔電池の作製〕

上記の電極 a 1 を負極として用い、上記の正極及び、実施例 1 と同様
10 にして調製した電解液を用いて、扁平型リチウム二次電池を作製した。

図 13 は、作製したリチウム二次電池の断面模式図であり、正極 1、
負極 2、セパレーター 3、正極缶 4、負極缶 5、正極集電体 6、負極集
電体 7 及びポリプロピレン製の絶縁パッキング 8 などからなる。

正極 1 及び負極 2 は、セパレーター 3 を介して対向している。これら
15 は正極缶 4 及び負極缶 5 が形成する電池ケース内に収納されている。正
極 1 は、正極集電体 6 を介して正極缶 4 に接続され、負極 2 は負極集電
体 7 を介して負極缶 5 に接続され、二次電池としての充電及び放電が可
能な構造となっている。

〔充放電サイクル寿命特性の測定〕

20 25℃において電流値 $100\ \mu\text{A}$ で負極容量が $2000\ \text{mAh/g}$ と
なるまで充電した後放電し、これを 1 サイクルの充放電とし、上記電池
について 30 サイクル目の容量維持率を測定した。

上記電池の 30 サイクル目の容量維持率は、97%であり、良好な容
量維持率を示した。

25 上記電池に用いた電極 a 1 のシリコン薄膜の状態を電子顕微鏡で観察
した。まず、電池に組み込む前の状態、すなわち充放電前の状態の電極

a 1 を走査型電子顕微鏡で観察した。図 1 4 及び図 1 5 は、それぞれ充放電前の電極 a 1 を示す走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 1 4 の倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 1 5 の倍率は 5 0 0 0 倍である。

- サンプルは、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いた。
- 5 図 1 4 において上方端部及び下方端部に観察される層及び図 1 5 において上方端部に観察される層は、この包埋樹脂の層である。

- 図 1 4 及び図 1 5 において、やや明るい部分は、銅箔の部分を示しており、銅箔の上にやや暗い部分としてシリコン薄膜（厚み約 1 0 μ m）が形成されている。図 1 4 及び図 1 5 に示すように、銅箔の表面には凹凸が形成されており、特に凸部は錐体状になっている。そしてその上に設けられたシリコン薄膜の表面にも、銅箔の凹凸と同様の凹凸が形成されている。従って、シリコン薄膜表面の凹凸は、銅箔表面の凹凸により形成されているものと思われる。
- 10

- 次に、上記の 3 0 サイクル後の上記電池から取り出した電極 a 1 について同様に樹脂で包埋して走査型電子顕微鏡で観察した。なお、電極 a 1 は放電後に取り出した。従って、観察した電極 a 1 は放電後の状態のものである。
- 15

- 図 1 6 及び図 1 7 は、この放電後の電極 a 1 を示す走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 1 6 の倍率は 5 0 0 倍であり、図 1 7 の倍率は 2 5 0 0 倍である。
- 20

- 図 1 6 及び図 1 7 に示すように、シリコン薄膜には、その厚み方向に切れ目が形成され、この切れ目によって、シリコン薄膜が柱状に分離されていることがわかる。また、切れ目は厚み方向に形成されているが、面方向にはほとんど形成されておらず、柱状部分の底部は集電体である銅箔と密着していることがわかる。また、柱状部分の上方部は丸みを帯びた形状であり、充放電前のシリコン薄膜表面の凹凸の谷部から切れ目
- 25

が形成されていることがわかる。

さらに、充放電後の電極 a 1 のシリコン薄膜の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した。図 1 8 及び図 1 9 はシリコン薄膜の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図 1 8 の倍率は 1 0 0 0 倍、図 1 9 の倍率は 5 0 0 0 倍である。図 2 0 及び図 2 1 は、シリコン薄膜の表面をやや斜め方向から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図 2 0 の倍率は 1 0 0 0 倍、図 2 1 の倍率は 5 0 0 0 倍である。

図 1 8 ～図 2 1 に示すように、シリコン薄膜の柱状部分の周りには切れ目が形成されており、隣接する柱状部分との間に隙間が設けられている。このため、充電の際シリコン薄膜がリチウムを吸蔵し、柱状部分が膨張してその体積が増加しても、柱状部分の周囲に形成れた隙間により、この体積増加を吸収することができるものと思われる。また、放電の際にはシリコン薄膜の柱状部分がリチウムを放出し収縮するため、再び体積が減少し、柱状部分の周りに隙間が形成されるものと思われる。このようなシリコン薄膜の柱状構造により、充放電の際の活物質の膨張収縮により生じる応力を緩和することができるものと思われる。

また、シリコン薄膜に切れ目が形成され、柱状に分離されることにより、電解液との接触面積が大幅に増加する。また、柱状部分がほぼ同程度の大きさでそれぞれ形成されているので、リチウムの吸蔵・放出を伴う充放電反応が活物質薄膜内において効率的になされるものと思われる。

また、図 1 6 及び図 1 7 に示すように、シリコン薄膜の各柱状部分は集電体と密着しているので、活物質が集電体に良好な状態で電氣的に接続されており、充放電反応を効率的に行うことができるものと思われる。

また、図 1 8 ～図 2 1 に示すように、柱状部分の上方部は丸みを帯びた形状を有している。従って、電流の集中が生じ難く、リチウム金属の

析出反応等を生じ難い電極構造となっている。

図 2 2 は、銅箔上に形成されたシリコン薄膜に切れ目が形成され、柱状に分離される工程を示す模式的断面図である。

図 2 2 (a) に示すように、銅箔 1 0 の表面 1 0 a には、凹凸が形成されている。このような凹凸は、表面粗さ R a の値が大きな銅箔程、より大きな凹凸となる。

図 2 2 (b) は、銅箔 1 0 の凹凸が形成された表面 1 0 a の上に、シリコン薄膜 1 1 を堆積した状態を示している。シリコン薄膜 1 1 の表面 1 1 a は、銅箔 1 0 の表面 1 0 a の凹凸の影響を受け、銅箔 1 0 の表面 1 0 a の凹凸と同様の凹凸を有している。充放電前においては、図 2 2 (b) に示すように、シリコン薄膜 1 1 は連続した薄膜である。このような状態で、充電を行うと、シリコン薄膜 1 1 中にリチウムが吸蔵され、シリコン薄膜 1 1 の体積が膨張する。このときのシリコン薄膜 1 1 の膨張は、薄膜の面方向及び厚み方向に共に生じるものと思われるが、その詳細は明らかでない。次に、放電反応の際には、シリコン薄膜 1 1 からリチウムが放出され、体積が収縮する。このとき、シリコン薄膜 1 1 内では引っ張り応力が生じる。このような応力は、おそらくシリコン薄膜 1 1 の表面 1 1 a の凹凸の谷部 1 1 b に集中し、このため、図 2 2 (c) に示すように、谷部 1 1 b を起点として、厚み方向に切れ目 1 2 が形成されるものと思われる。このように形成された切れ目 1 2 により、応力が開放され、シリコン薄膜 1 1 が銅箔 1 0 から剥離することなく、シリコン薄膜 1 1 が収縮するものと思われる。

以上のようにして柱状に分離されたシリコン薄膜は、その後の充放電サイクルにおいても、上述のように、柱状部分の周りに形成された隙間により、活物質の膨張収縮により生じる応力が緩和されるため、活物質が集電体から剥離することなく充放電サイクルを繰り返すことができる

ものと思われる。

さらに、上記シリコン薄膜に切れ目が形成されるメカニズムについて検討するため、電解銅箔上に膜厚約 $10\ \mu\text{m}$ の微結晶シリコン薄膜を形成した電極 a 1 について透過型電子顕微鏡で観察した。図 2 3 は、充放電前の電極 a 1 の断面を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率 12500 倍）である。観察したサンプルは、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いた。

図 2 5 は、図 2 3 に示す透過型電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。図 2 3 に示す透過型電子顕微鏡写真においては、図 2 5 に示すように電解銅箔 10 の表面 10 a 上に、シリコン薄膜 11 が形成されている。なお、透過型電子顕微鏡写真においては、シリコン薄膜 11 は銅箔 10 よりも明るい部分として示されている。図 2 3 に示されたシリコン薄膜 11 を観察すると、シリコン薄膜 11 の表面 11 a の凹凸の谷部 11 b と、銅箔 10 の表面 10 a の凹凸の谷部 10 b を結ぶ領域により明るい部分が観察される。図 2 5 においては、この明るい部分を A、B 及び C として一点鎖線で図示している。特に A で示す領域において明るい部分がより明確に観察されている。これらの領域は、シリコン薄膜 11 において密度が低い領域、すなわち低密度領域であると考えられる。この低密度領域についてさらに詳細に観察するため、電極 a 1 と同様の条件で電解銅箔の片面上に膜厚約 $2\ \mu\text{m}$ の微結晶シリコン薄膜を形成した電極 a 2 を作製した。

図 2 4 は、この電極 a 2 を上記と同様にして透過型電子顕微鏡で観察した時の透過型電子顕微鏡写真である。図 2 4 において、倍率は 25000 倍である。図 2 6 は、図 2 4 に示す透過型電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。図 2 4 から明らかなように、電極 a 2 においても、シリコン薄膜 11 の表面 11 a の凹凸の谷部 11 b と、銅箔 10 の表面 1

0 a の凹凸の谷部 1 0 b を結ぶ領域 D において低密度領域が観察される。さらに詳細に図 2 4 の写真を観察すると、図 2 6 において矢印で示す方向に延びる微細な筋がシリコン薄膜 1 1 中に観察される。この筋は、おそらくシリコン薄膜の成長に伴って形成されるものと考えられる。従って、シリコン薄膜 1 1 は、銅箔 1 0 の表面 1 0 a に対し略垂直方向に成長するものと考えられる。そして、このような方向に成長するシリコン薄膜の層は、隣接する銅箔表面の傾斜面上に堆積し成長する層と領域 D の部分で互いにぶつかり合い、この結果として領域 D の部分に低密度領域が形成されるものと考えられる。このようなシリコン薄膜層のぶつかり合いが薄膜形成完了まで続き、低密度領域がシリコン薄膜の表面まで引き続き形成されるものと思われる。

図 2 7 は、電極 a 1 の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 2 7 に示す電極 a 1 は充放電前の状態のものである。図 2 7 の倍率は 1 0 0 0 倍である。図 2 7 において、明るい部分はシリコン薄膜表面の凸部であり、その周囲の暗い部分はシリコン薄膜表面の谷部である。図 2 7 に示すように、シリコン薄膜表面の谷部は網目状に連なっている。従って、シリコン薄膜における上記低密度領域は、面方向に網目状に連なって形成されていることがわかる。このような網目状の低密度領域は、図 2 3 及び図 2 5 に示すように、さらに集電体に向かって厚み方向に延びている。なお、図 2 7 における暗い部分が切れ目（空隙）でないことは、図 1 4 及び図 1 5 に示す走査型電子顕微鏡写真において厚み方向に切れ目（空隙）が観察されないことから明らかである。

図 2 8 は、充放電前の状態の電極 a 2 の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、倍率は 1 0 0 0 倍である。図 2 8 から明らかなように、電極 a 2 においても谷部が網目状に連なって

おり、従って低密度領域が面方向に網目状に連なっていることがわかる。

図 2 9 は、電極 a 2 におけるシリコン薄膜の深さ方向での構成元素の濃度分布を示す図である。構成元素の濃度分布は、S I M S により、 O_2^+ をスパッタ源に用いて、銅元素 ($^{63}Cu^+$) 及びシリコン元素 (Si^{2+}) の濃度を測定することにより行った。図 2 9 において横軸はシリコン薄膜表面からの深さ (μm) を示しており、縦軸は各構成元素の強度 (カウント数) を示している。

図 2 9 から明らかなように、集電体近傍ではシリコン薄膜に集電体の成分である銅 (Cu) が拡散しており、シリコン薄膜の表面に近づくにつれて集電体の成分である銅 (Cu) の濃度が減少していることがわかる。

以上のことを考慮すると、充放電によるシリコン薄膜の膨張収縮によりシリコン薄膜に厚み方向の切れ目が形成されるメカニズムは以下の通りであると考えられる。すなわち、図 2 2 を参照して説明したように、シリコン薄膜の体積の膨張収縮により生じる応力は、シリコン薄膜表面の凹凸の谷部に集中するとともに、この谷部から下方の集電体に向かって低密度領域が予め存在しており、この低密度領域が機械的強度の低い部分であることから、この低密度領域に沿って切れ目 (空隙) が形成されるものと思われる。

さらに図 2 9 に示すように、シリコン薄膜中には、集電体の成分である銅元素が拡散しており、しかも集電体近傍では銅の濃度が高く、シリコン薄膜表面に近づくにつれて銅の濃度が減少する濃度勾配を有している。従って、集電体近傍ではリチウムと反応しない銅の濃度が高くなり、リチウムと反応するシリコンの濃度が低くなっている。このため、集電体近傍ではリチウムの吸蔵・放出が少なく、従ってシリコン薄膜の膨張収縮が相対的に小さくなると考えられる。このため、集電体近傍のシリ

コン薄膜に生じる応力が小さくなり、集電体近傍では、シリコン薄膜が集電体から剥離あるいは脱離するような切れ目（空隙）が生じにくく、シリコン薄膜の柱状部分の底部は集電体との密着状態を保つことができるものと考えられる。

- 5 以上のようにして形成される切れ目によって柱状に分離されたシリコン薄膜は、充放電サイクルにおいても、集電体と強固に密着しており、かつ柱状部分の周りに形成された隙間により、充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮により生じる応力が緩和されるため、優れた充放電サイクル特性が得られるものと考えられる。

- 10 上記電極 a 1 及び a 2 のように、充放電反応により膨張収縮するシリコン薄膜が集電体の片面上にのみ設けられていることにより、集電体に歪みが発生するものと考えられる。

- 15 本発明に従う上記実施例の電極においては、集電体の両面上にシリコン薄膜が設けられているので、充放電反応の際に活物質薄膜が集電体に及ぼす応力が、一方面と他方面との間で釣り合いがとれ、集電体に生じる歪みが小さくなるものと思われる。また、このため、活物質薄膜の集電体からの剥離等が生じにくくなり、充放電サイクル特性が向上するものと思われる。

（参考実験 2）

- 20 〔電極 a 7 の作製〕

基板である集電体として、参考実験 1 の電極 a 1 に用いたのと同様の電解銅箔を用い、この上に R F スパッタリング法により非晶質ゲルマニウム薄膜（厚み約 $2 \mu\text{m}$ ）を形成して電極 a 7 を作製した。

- 25 薄膜形成条件は、ターゲット：ゲルマニウム、スパッタガス（Ar）
流量：100 sccm、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力 0.1 Pa、高周波電力 200 W とした。

得られたゲルマニウム薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 274 cm^{-1} 近傍のピークは検出されたが、 300 cm^{-1} 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたゲルマニウム薄膜は非晶質ゲルマニウム薄膜であることが確認された。

5 〔電極 a 8 の作製〕

電極 a 7 の集電体と同様の電解銅箔を用いて、この上に蒸着法により非晶質ゲルマニウム薄膜（厚み約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成して電極 a 8 を作製した。

具体的には、図 30 に示す構成の装置を用い、ゲルマニウム薄膜を基板上に形成した。図 30 を参照して、ECR プラズマ源 81 には、プラズマ発生室 82 が設けられており、プラズマ発生室 82 にマイクロ波電力 85 及びアルゴン（Ar）ガス 86 が供給される。プラズマ発生室 82 にマイクロ波電力 85 が供給されると、アルゴン（Ar）プラズマが発生する。このアルゴン（Ar）プラズマ 83 をプラズマ発生室 82 から引き出し、基板 80 に照射する。基板 80 の下方には、電子ビーム（EB）ガン 84 が設けられており、電子ビームガン 84 からの電子ビームにより、ゲルマニウム薄膜を基板 80 上に堆積することができる。

基板である電解銅箔上にゲルマニウム薄膜を堆積する前に、アルゴン（Ar）プラズマを基板上に照射し前処理を行った。反応室内の真空度を約 0.05 Pa （約 $5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ ）とし、アルゴン（Ar）ガス流量を 40 sccm とし、供給するマイクロ波電力を 200 W とし、アルゴン（Ar）プラズマを基板上に照射した。アルゴン（Ar）プラズマを照射する際、基板に -100 V のバイアス電圧を印加した。15 分間アルゴン（Ar）プラズマを照射し、前処理を行った。

次に、電子ビームガンにより、蒸着速度 1 nm/秒 （ $10\text{ }\text{\AA}/\text{秒}$ ）で、基板上にゲルマニウム薄膜を堆積させた。基板温度は室温（加熱なし）

とした。

得られたゲルマニウム薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、電極 a 7 と同様に、非晶質ゲルマニウム薄膜であることが確認された。

〔電極 b 2 の作製〕

- 5 平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ のゲルマニウム粉末を用い、ゲルマニウム粉末が 80 重量部、導電材としてのアセチレンブラックが 10 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが 10 重量部となるように混合し、これを直径 17 mm の金型でプレスして加圧成形し、ペレット状の電極 b 2 を作製した。

10 〔電池の作製〕

上記の電極 a 7、a 8 及び b 2 を負極として用い、それ以外は参考実験 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。電極 a 7 を負極として用いたものを電池 A 7 とし、電極 a 8 を負極として用いたものを電池 A 8 とし、電極 b 2 を負極として用いたものを電池 B 2 とした。

15 〔充放電サイクル特性の評価〕

上記各電池について、 25°C にて、 0.1 mA の電流で充電電圧が 4.2 V となるまで充電した後、充電電圧が 2.75 V となるまで放電し、これを 1 サイクルの充放電とし、10 サイクル目の容量維持率を測定した。測定結果を表 7 に示す。

20

表 7

電 池	10 サイクル目の容量維持率
A 7	96%
A 8	93%
B 2	39%

表 7 から明らかなように、集電体上にゲルマニウム薄膜を形成した本発明の電極を負極として用いた電池 A 7 及び電池 8 は、ゲルマニウム粉末を負極材料として用いた電池 B 2 に比べ、非常に良好な容量維持率を示している。

5 〔電子顕微鏡による観察〕

図 3 1 及び図 3 2 は、充放電前の状態の電極 a 7 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。図 3 1 の倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 3 2 の倍率は 1 0 0 0 0 倍である。

サンプルは、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものをを用いた。

10 図 3 1 において上方端部及び下方端部に観察される層及び図 3 2 において上方端部に観察される層は、この包埋樹脂の層である。

図 3 1 及び図 3 2 において、明るい部分は、銅箔及びゲルマニウム薄膜であり、明るい部分の表面の薄い層がゲルマニウム薄膜であり、その下が銅箔である。銅箔の表面には凹凸が形成されており、その上に設け
15 られたゲルマニウム薄膜の表面にも、銅箔の凹凸と同様の凹凸が形成されている。従って、ゲルマニウム薄膜表面の凹凸は銅箔表面の凹凸により形成されたものと思われる。

図 3 2 において、銅箔の左端の谷部上のゲルマニウム薄膜の領域には、薄膜の厚み方向に延びる暗い部分が観察される、この部分は、ゲルマニ
20 ウム薄膜において密度の低い領域、すなわち低密度領域であると思われる。

図 3 3 及び図 3 4 は、充放電前の電極 a 8 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。図 3 3 の倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 3 4 の倍率は 1 0 0 0 0 倍である。サンプルは、図 3 1 及び図 3 2 に示
25 す電極 a 7 と同様に、樹脂によって包埋されている。

図 3 3 及び図 3 4 において、明るい部分は銅箔の部分を示しており、

銅箔の上にやや暗い部分としてゲルマニウム薄膜（厚み約 $2\ \mu\text{m}$ ）が形成されている。電極 a 8 においても、電極 a 7 と同様に、ゲルマニウム薄膜の表面に銅箔と同様の凹凸が形成されている。

図 3 5 及び図 3 6 は、10 サイクル後の電池 A 7 から取り出した電極 a 7 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。また、図 3 7 及び図 3 8 は、10 サイクル後の電池 A 8 から取り出した電極 a 8 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。いずれのサンプルも、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いている。図 3 5 及び図 3 7 の倍率は 500 倍であり、図 3 6 及び図 3 8 の倍率は 2500 倍である。

図 3 5 ～図 3 8 において、ゲルマニウム薄膜の表面に観察される白い部分は、包埋樹脂に埋め込む際にゲルマニウム薄膜の表面にコートした金である。このように金でコートする理由は、ゲルマニウム薄膜と樹脂との反応を防ぐこと及び樹脂とゲルマニウム薄膜との境界を明確にするためである。

図 3 5 ～図 3 8 から明らかなように、ゲルマニウム薄膜の場合にも、シリコン薄膜と同様に、充放電によって、薄膜の厚み方向に切れ目が形成され、この切れ目によって、薄膜が柱状に分離されていることがわかる。また、集電体である銅箔とゲルマニウム薄膜とのコントラストの差があまりないため、その境界がわかりにくくなっているが、注意深く観察すれば、集電体の凸部に柱状のゲルマニウム薄膜が存在しており、ゲルマニウム薄膜が集電体に密着していることがわかる。

シリコン薄膜の場合と異なり、ゲルマニウム薄膜の場合は、横方向にも切れ目が観察されているが、このような切れ目は、断面観察のためにゲルマニウム薄膜を研磨した際に発生した可能性がある。

また、ゲルマニウム薄膜の場合、柱状部分の間の切れ目（空隙）の幅

がシリコン薄膜に比べ大きくなっている。これは、充放電後の柱状部分の高さが約 $6\ \mu\text{m}$ であり、充放電前の膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の 3 倍程度に高くなっていることから、充電によってリチウムを吸蔵し膨張した薄膜が、放電によって収縮する際、横方向、すなわち面方向に主に収縮し、厚み方向の収縮率が小さいため、柱状部分の間の切れ目（隙間）の幅が大きくなることによるものと思われる。

図 3 9 及び図 4 0 は、充放電後の電極 a 7 のゲルマニウム薄膜の表面を、上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図 3 9 の倍率は 1 0 0 0 倍、図 4 0 の倍率は 5 0 0 0 倍である。図 4 1 及び図 4 2 は、充放電後の電極 a 7 のゲルマニウム薄膜の表面をやや斜め方向から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図 4 1 の倍率は 1 0 0 0 倍、図 4 2 の倍率は 5 0 0 0 倍である。

図 4 3 及び図 4 4 は、充放電後の電極 a 8 のゲルマニウム薄膜の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図 4 3 の倍率は 1 0 0 0 倍、図 4 4 の倍率は 5 0 0 0 倍である。図 4 5 及び図 4 6 は、充放電後の電極 a 8 のゲルマニウム薄膜の表面をやや斜め方向から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図 4 5 の倍率は 1 0 0 0 倍、図 4 6 の倍率は 5 0 0 0 倍である。

図 3 9 ～図 4 6 に示すように、ゲルマニウム薄膜の柱状部分の周りには切れ目（空隙）が形成されており、隣接する柱状部分との間に隙間が設けられている。このため、上述のシリコン薄膜と同様に、充放電の際の活物質の膨張収縮により生じる応力を緩和することができるものと思われる。

図 4 7 は、充放電前の電極 a 7 のゲルマニウム薄膜の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 4 8 は、充放電前の電極 a 8 のゲルマニウム薄膜の表面を上方から観察した走査型電

子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 4 7 及び図 4 8 の倍率は、1 0 0 0 倍である。

図 4 7 及び図 4 8 に示すように、ゲルマニウム薄膜の表面には、下地の電解銅箔の凹凸に沿った凹凸が形成されている。ゲルマニウム薄膜の谷部は網目状に連なっている。このような谷部の厚み方向に沿って切れ目（空隙）が形成され、ゲルマニウム薄膜の柱状部分が形成されることがわかる。

〔S I M S による深さ方向の濃度分布の分析〕

図 4 9 は、電池に組み込む前、すなわち充放電前の電極 a 7 における深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。図 5 0 は、同様に、充放電前の電極 a 8 における深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。構成元素の濃度分布は、二次イオン質量分析（S I M S）により、 O_2^+ をスパッタ源に用いて、銅元素（ $^{63}Cu^+$ ）及びゲルマニウム元素（ $^{73}Ge^+$ ）の濃度を、薄膜表面から深さ方向に測定することにより行った。横軸はゲルマニウム薄膜の表面からの深さ（ μm ）を示しており、縦軸は各構成元素の強度（カウント数）を示している。

図 4 9 及び図 5 0 から明らかなように、集電体近傍では、ゲルマニウム薄膜に集電体成分である銅（Cu）が拡散しており、ゲルマニウム薄膜の表面に近づくにつれて集電体成分である銅（Cu）が減少していることがわかる。

以上のように、ゲルマニウム薄膜中には、集電体の成分である銅元素が拡散しており、しかも集電体近傍では銅の濃度が高く、ゲルマニウム薄膜表面に近づくにつれて銅の濃度が減少する濃度勾配を有している。従って、集電体近傍ではリチウムと反応しない銅の濃度が高くなり、リチウムと反応するゲルマニウムの濃度が小さくなっている。このため、集電体近傍ではリチウムの吸蔵・放出が少なく、従ってゲルマニウム薄

膜の膨張収縮が相対的に小さくなると考えられる。このため、集電体近傍のゲルマニウム薄膜に生じる応力が小さくなり、集電体近傍では、ゲルマニウム薄膜が集電体から剥離あるいは脱離するような切れ目（空隙）が生じにくく、ゲルマニウム薄膜の柱状部分の底部は集電体と密着状態を保つことができるものと考えられる。

5 以上のように、柱状に分離されたゲルマニウム薄膜は、充放電サイクルにおいても、集電体と強固に密着しており、かつ柱状部分の周りに形成された隙間により、充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮により生じる応力が緩和されるため、優れた充放電サイクル特性が得られるものと考えられる。

（参考実験 3）

〔電極 a 9 の作製〕

基板である集電体として電解銅箔（厚み $18 \mu\text{m}$ ）を用い、RF スパッタリング法によりこの電解銅箔の上にシリコン薄膜を形成した。スパッタリングの条件は、スパッタガス（Ar）流量： 100 sccm 、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力： 0.1 Pa （ $1.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ）、高周波電力： 200 W の条件とした。シリコン薄膜は、その厚みが約 $2 \mu\text{m}$ となるまで堆積させた。

得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークは検出されたが、 520 cm^{-1} 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シリコン薄膜であることがわかる。

この非晶質シリコン薄膜を形成した電解銅箔を $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、電極 a 9 を作製した。

25 用いた電解銅箔の表面粗さ Ra 及び局部山頂の平均間隔 S を、触針式表面形状測定器 Dektak³ ST（日本真空技術社製）を用い、測定

距離を 2.0 mm に設定して測定した。表面粗さ R_a は $0.188 \mu\text{m}$ であり、局部山頂の平均間隔 S は $11 \mu\text{m}$ であった。

〔電極 a 10 の作製〕

5 基板である集電体として、上記電極 a 9 の作製に用いた電解銅箔と同じものを用い、シリコン薄膜の厚みを約 $2 \mu\text{m}$ とする以外は、上記参考実験 1 の電極 a 1 と同じ条件でシリコン薄膜を電解銅箔上に形成し、上記電極 a 9 と同様にして電極 a 10 を作製した。

得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークと、 520 cm^{-1} 近傍のピークの両方が検出
10 された。従って、得られたシリコン薄膜は微結晶シリコン薄膜である。

〔比較電極 b 3 の作製〕

基板である集電体として、圧延銅箔（厚み $18 \mu\text{m}$ ：表面粗さ R_a $0.037 \mu\text{m}$ ：平均間隔 S $14 \mu\text{m}$ ）を用い、電極 a 9 の作製と同様に、RF スパッタリング法により非晶質シリコン薄膜（厚み約 $2 \mu\text{m}$ ）を形
15 成した。

次に、得られた非晶質シリコン薄膜に対し、 650°C 、1 時間のアニール処理を施した。アニール処理後のシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークが消失し、 520 cm^{-1} 近傍のピークのみが検出された。従って、アニール処理により
20 多結晶シリコン薄膜が形成されていることが確認された。

この圧延銅箔上に形成された多結晶シリコン薄膜を用いて、上記電極 a 9 と同様にして電極 b 3 を作製した。

圧延銅箔について、上記と同様にして表面粗さ R_a 及び局部山頂の平均間隔 S を測定したところ、表面粗さ R_a は $0.037 \mu\text{m}$ であり、局
25 部山頂の平均間隔 S は $14 \mu\text{m}$ であった。

〔充放電特性の測定〕

上記で得られた電極 a 9、電極 a 10 及び電極 b 3 を作用極として用い、対極及び参照極を金属リチウムとした試験セルを作製した。電解液としては、上記実施例 1 で作製したものと同一のものを用いた。なお、単極の試験セルでは作用極の還元を充電とし、酸化を放電としている。

- 5 上記の各試験セルを、25℃にて、0.5mAの定電流で、参照極を基準とする電位が0Vに達するまで充電した後、2Vに達するまで放電を行った。これを1サイクルの充放電とし、1サイクル目及び5サイクル目の放電容量及び充放電効率を測定した。結果を表8に示す。

10

表 8

			電極 a 9	電極 a 10	電極 b 3
基板			電解銅箔	電解銅箔	圧延銅箔
シリコン薄膜の厚み			2 μ m	2 μ m	2 μ m
アニール処理			なし	なし	650℃、 1時間
シリコン薄膜の結晶性			非晶質	微結晶	多結晶
充 放 電 特 性	1 サ イ ク ル 目	放電容量 (mAh/g)	3980	4020	1978
		充放電効率 (%)	100	96	83
	5 サ イ ク ル 目	放電容量 (mAh/g)	3990	4020	731
		充放電効率 (%)	100	100	75

表8に示す結果から明らかなように、非晶質シリコン薄膜を電極活物質とした電極 a 9 及び微結晶シリコン薄膜を電極活物質とした電極 a 1

0 は、多結晶シリコン薄膜を電極活物質とした比較電極 b 3 に比べ、高い放電容量を示すと共に、5 サイクル目においても良好な充放電効率を示している。

(参考実験 4)

5 < 参考例 1 ～ 7 及び参考比較例 1 ～ 2 >

[集電体の作製]

基板となる集電体として、表 9 に示すサンプル 1 ～ 4 を用いた。サンプル 1 は、電極 b 3 において集電体として用いた圧電銅箔と同様のものである。サンプル 2 ～ 4 は、圧延銅箔の表面を、エメリーペーパーの #
10 100、# 400、# 1000 で研磨して粗面化した後、純水で洗浄し乾燥させたものである。

表 9

サンプル No.	1	2	3	4
銅箔厚み (μm)	18	18	18	18
表面粗さ R _a (μm)	0.037	0.1	0.18	1

15 上記の銅箔を基板として用い、表 10 ～ 表 12 に示す条件で、RF アルゴンスパッタリング装置を用いて、基板上にシリコン薄膜を堆積させた。参考比較例 2 については、薄膜形成後、熱処理（アニール処理）を行った。なお、参考例 1 ～ 7 及び参考比較例 1 については、薄膜形成前に基板に対して前処理を行った。前処理は、別に設けたプラズマ源で、
20 ECR アルゴンプラズマを発生させ、マイクロ波電力 200 W、アルゴンガス分圧 0.06 Pa で 10 分間、基板に照射することにより行った。
シリコン薄膜について、ラマン分光分析を行い、結晶性を同定した。

結果を表 1 0 ～表 1 2 に示す。

〔充放電特性の測定〕

参考例 1 ～ 7 及び参考比較例 1 ～ 2 の銅箔上に形成されたシリコン薄膜を、2 c m × 2 c m の大きさに切り出し、上記参考実験 3 と同様に
5 て、試験セルを作製した。各試験セルについて、上記参考実験 3 と同様に
して充放電試験を行い、1 サイクル目、5 サイクル目、及び 2 0 サイ
クル目の放電容量及び充放電効率を測定した。結果を表 1 0 ～表 1 2 に
示す。

表 10

		参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
基 板	基板の種類	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル3
	表面粗さ R a	0.1	0.18	1	0.18
	基板厚み	18 μ m	18 μ m	18 μ m	18 μ m
薄膜形成条件	シリコン薄膜厚み	2 μ m	2 μ m	2 μ m	2 μ m
	厚膜形成法	スパッタ	スパッタ	スパッタ	スパッタ
	スパッタガス	アルゴン	アルゴン	アルゴン	アルゴン
	A r 流量	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm
	ターゲット	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶
	スパッタ雰囲気	0.10Pa	0.10Pa	0.10Pa	0.10Pa
	スパッタ電力	200W	200W	200W	200W
	基板温度	20°C	20°C	20°C	200 °C
	前処理	有り	有り	有り	有り
	スパッタ時間	2時間	2時間	2時間	2時間
熱処理条件	熱処理	なし	なし	なし	なし
	熱処理時間	—	—	—	—
結晶性同定	ラマン480 cm^{-1}	有り	有り	有り	有り
	ラマン520 cm^{-1}	なし	なし	なし	なし
	結晶性	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質
1 サイクル目	放電容量(mAh/g)	3980	3978	3975	3980
	充放電効率(%)	100	100	100	100
5 サイクル目	放電容量(mAh/g)	3990	3981	3980	3990
	充放電効率(%)	100	100	100	100
20 サイクル目	放電容量(mAh/g)	3990	3980	3981	3990
	充放電効率(%)	100	100	100	100

表 1 1

		参考例 5	参考例 6	参考例 7
基 板	基板の種類	サンプル3	サンプル3	サンプル3
	表面粗さ R a	0.18	0.18	0.18
	基板厚み	18 μ m	18 μ m	18 μ m
薄膜形成条件	シリコン薄膜厚み	2 μ m	2 μ m	2 μ m
	厚膜形成法	スパッタ	スパッタ	スパッタ
	スパッタガス	アルゴン	アルゴン	アルゴン
	A r 流量	100sccm	100sccm	100sccm
	ターゲット	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶
	スパッタ雰囲気	0.10Pa	1.0Pa	10Pa
	スパッタ電力	200W	200W	200W
	基板温度	50℃	20℃	20℃
	前処理	有り	有り	有り
	スパッタ時間	2時間	1.5時間	2.5時間
熱処理条件	熱処理	なし	なし	なし
	熱処理時間	—	—	—
結晶性同定	ラマン480 cm^{-1}	有り	有り	有り
	ラマン520 cm^{-1}	なし	なし	なし
	結晶性	非晶質	非晶質	非晶質
1 サイクル目	放電容量(mAh/g)	4060	3585	2500
	充放電効率(%)	100	100	100
5 サイクル目	放電容量(mAh/g)	4060	3592	2505
	充放電効率(%)	100	100	100
20 サイクル目	放電容量(mAh/g)	4060	3590	2505
	充放電効率(%)	100	100	100

表 1 2

		参考比較例 1	参考比較例 2
基 板	基板の種類	サンプル3	サンプル1
	表面粗さ R a	0.18	0.037
	基板厚み	18 μ m	18 μ m
薄膜形成条件	シリコン薄膜厚み	2 μ m	2 μ m
	厚膜形成法	スパッタ	スパッタ
	スパッタ材料	アルゴン	アルゴン
	A r 流量	100sccm	100sccm
	ターゲット	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶
	スパッタ雰囲気	0.10Pa	0.10Pa
	スパッタ電力	200W	200W
	基板温度	450°C	20°C
	前処理	有り	なし
	スパッタ時間	2時間	2時間
熱処理条件	熱処理	なし	650°C
	熱処理時間	—	1時間
結晶性同定	ラマン480cm ⁻¹	なし	なし
	ラマン520cm ⁻¹	有り	有り
	結晶性	多結晶	多結晶
1 サイクル目	放電容量(mAh/g)	1250	1978
	充放電効率(%)	81	83
5 サイクル目	放電容量(mAh/g)	900	731
	充放電効率(%)	75	75
20サイクル目	放電容量(mAh/g)	700	350
	充放電効率(%)	69	59

表 10～表 12 に示す結果から明らかなように、非晶質シリコン薄膜を電極活物質とした参考例 1～7 においては、多結晶シリコン薄膜を電極活物質とした参考比較例 1～2 に比べ、高い放電容量が得られるとともに、良好な充放電サイクル特性が得られている。

5 (参考実験 5)

電解銅箔（厚み $18\ \mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 0.188\ \mu\text{m}$ 、平均間隔 $S = 6\ \mu\text{m}$ ）の上に、RF スパッタリング法により非晶質シリコン薄膜（厚み約 $3\ \mu\text{m}$ ）を形成して電極 a 11 を作製した。なお、薄膜形成条件は、ターゲット：単結晶シリコン、スパッタガス（Ar）流量：100 sccm、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力：0.1 Pa、高周波電力：200 W とした。

得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 $480\ \text{cm}^{-1}$ 近傍のピークは検出されたが、 $520\ \text{cm}^{-1}$ 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シリコン薄膜であることがわかる。

得られた電極 a 11 を用い、上記参考実験 1 と同様にして電池 A 11 を作製し、上記参考実験 1 と同様の充放電サイクル条件で、充放電サイクル試験を行い、30 サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表 13 に示す。なお、表 13 には、上記参考実験 1 において電極 a 1 を用いて作製した電池 A 1 の結果も併せて示す。

表 13

電 池	30 サイクル目の容量維持率
A 1	97%
A 11	97%

表 1 3 に示す結果から明らかなように、スパッタリング法により形成した非晶質シリコン薄膜を活物質として用いた電池 A 1 1 も、微結晶シリコン薄膜を活物質として用いた電池 A 1 と同様に、良好な容量維持率を示している。

- 5 電極 a 1 1 のシリコン薄膜の状態を電子顕微鏡で観察した。まず、充放電前の状態の電極 a 1 1 の断面を走査型電子顕微鏡で観察した。図 5 1 及び図 5 2 は、それぞれ充放電前の電極 a 1 1 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 5 1 の倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 5 2 の倍率は 1 0 0 0 0 倍である。なお、サンプルは図 1 4 及び図 1 5 のサンプルと同様に、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを
10 用いた。

- 図 5 1 及び図 5 2 において、やや明るい部分は、電解銅箔の部分を示しており、銅箔の上にやや暗い部分としてシリコン薄膜（厚み約 3 μ m）が示されている。図 5 1 及び図 5 2 に示すように、電解銅箔の表面には
15 凹凸が形成されており、凸部は錐体状の形状を有している。その上に設けられたシリコン薄膜の表面にも、銅箔の凹凸と同様の凹凸が形成されており、凸部は錐体状の形状を有している。従って、シリコン薄膜表面の凹凸は、銅箔表面の凹凸により形成されている。

- 図 5 3 は、電極 a 1 1 のシリコン薄膜の表面を示す走査型電子顕微鏡
20 写真（二次電子像）であり、倍率は 1 0 0 0 倍である。図 5 3 に示すように、シリコン薄膜の表面には、多数の凸部が形成されている。この凸部は、図 5 1 及び図 5 2 に示すように、銅箔表面の凸部に対応して形成されている。

- 図 5 4 は、上記充放電試験の 3 0 サイクル後の電池 A 1 1 から取り出
25 した電極 a 1 1 のシリコン薄膜の表面を示す走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 5 4 に示す写真の倍率は 1 0 0 0 倍である。

- 図 5 4 に示すように、シリコン薄膜には、その厚み方向に切れ目（隙間）が形成され、この切れ目（隙間）によって、シリコン薄膜が柱状に分離されている。図 1 8 ～図 2 1 に示すシリコン薄膜では、柱状部分が薄膜表面の 1 つの凸部を含むように切れ目が形成されているのに対し、
- 5 図 5 4 に示すシリコン薄膜では、柱状部分が薄膜表面の複数の凸部を含むように切れ目が形成されていることがわかる。また、切れ目（隙間）の幅も、図 1 8 ～図 2 1 に示すシリコン薄膜に比べ大きいことがわかる。

- 電池 A 1 1 は、電池 A 1 と同様の良好な容量維持率を示している。従って、図 5 4 に示すように、薄膜表面の複数の凸部を含むように柱状部分
- 10 部分が形成される場合であっても、柱状部分の周りに形成された隙間により、活物質の膨張収縮による応力が緩和されるため、活物質が集電体から剥離することなく、充放電サイクルを繰り返すことができるものと思われる。

（参考実験 6）

- 15 参考実験 1 における電極 a 1 を作製したのと同じの薄膜形成条件で、圧延銅箔（厚み $18 \mu\text{m}$ ）及び電解銅箔（厚み $18 \mu\text{m}$ ）の上にそれぞれ膜厚約 $2 \mu\text{m}$ の微結晶シリコン薄膜を形成した。次に、得られたサンプルを直径 17mm となるように打ち抜き、圧延銅箔上に形成したものを電極 c 1 とし、電解銅箔上に形成したものを電極 c 3 とした。電極 c
- 20 1 及び電極 c 3 と同じものを 400°C で 3 時間熱処理し、それぞれ電極 c 2 及び電極 c 4 とした。

- 上記の電極 c 1 ～ c 4 を負極として用いる以外は、上記参考実験 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、電池 C 1 ～ C 4 とした。これらの電池について、上記参考実験 1 と同様にして充放電サイクル寿命特性
- 25 を測定した。また、参考実験 1 と同様に、各電極のシリコン薄膜の水素含有量、ラマン分光分析におけるピーク強度比（ $480 \text{cm}^{-1} / 52$

0 cm^{-1})、及び結晶粒径を測定し、結果を表 1 4 に示した。

表 1 4

電池	50 サイクル目の 容量維持率	水素含有量	ピーク強度比 $\left\{ \begin{array}{c} 480 \text{ cm}^{-1} \\ / \\ 520 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\}$	結晶粒径
C 1	90 %	4 %	0. 1	1 nm
C 2	85 %	0. 01 %	0. 1	1 nm
C 3	91 %	4 %	0. 1	1 nm
C 4	87 %	0. 01 %	0. 1	1 nm

- 5 表 1 4 に示す結果から明らかなように、微結晶シリコン薄膜の膜厚を約 $2 \mu\text{m}$ とした電池 C 1 ～ C 4 においても、著しく高い容量維持率が得られている。

- 次に、圧延銅箔上に微結晶シリコン薄膜を形成した電極 c 1 を厚み方向にスライスし、顕微鏡観察用サンプルとし、これを透過型電子顕微鏡
10 で観察した。

図 5 5 及び図 5 6 は、電極 c 1 における銅箔とシリコン薄膜の界面付近を示す透過型電子顕微鏡写真であり、図 5 5 は倍率 50 万倍であり、図 5 6 は倍率 100 万倍である。それぞれの写真において、下方は銅箔側であり、上方はシリコン薄膜側である。

- 15 図 5 5 及び図 5 6 において、下方の明るい部分は銅箔部分であると思われるが、銅箔とシリコン薄膜の界面付近では、上方に向かって徐々に暗くなっている。この部分（約 $30 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 程度）は、銅箔の銅とシリコンとが特に多く混合した混合層の一部であると考えられる。

この混合層においては、シリコン（S i）と銅（C u）とが合金化していると考えられる。また、図 5 5 及び図 5 6 に示されるように、この混合層と思われる部分と銅箔との界面付近には、粒子状の部分が観察され、この粒子状部分では、銅（C u）のシリコン（S i）への拡散による凹凸がその界面において認められる。

次に、混合層の深さ方向における構成元素の濃度分布を測定するため、S I M S により、 O_2^+ をスパッタ源に用いて、銅元素（ $^{63}Cu^+$ ）及び水素元素（ $^1H^+$ ）の濃度を測定した。図 5 7 は、混合層の深さ方向における各構成元素の濃度分布を示しており、横軸は深さ（ μm ）を示しており、縦軸は原子密度（個／ cm^3 ）を示している。

図 5 7 に示すように、混合層においては、深くなるにつれて、すなわち銅箔に近づくにつれて銅（C u）の濃度が増加している。ここで、シリコン薄膜中において集電体材料が 1 %（原子密度で 10^{20} 個／ cm^3 ）以上含まれている層を混合層とすると、深さ 1.9 μm 程度の部分から 2.7 μm 程度の部分まで混合層が存在することがわかる。

次に、電解銅箔上に膜厚約 2 μm の微結晶シリコン薄膜を形成した電極 c 3 について、上記と同様にして S I M S により混合層の深さ方向における各構成元素の濃度を測定した。図 5 8 は、この結果を示している。図 5 8 に示すように、電極 c 3 においては、シリコン薄膜の表面において既に銅（C u）の原子密度が 10^{20} 個／ cm^3 以上となっており、銅（C u）がシリコン薄膜の表面まで拡散し、シリコン薄膜全体が混合層になっていることがわかる。また、この電極 c 3 を用いた電池 C 3 は良好な充放電サイクル特性を示しており、シリコン薄膜全体が混合層となっても電極活物質として作用していることがわかる。

図 5 7 及び図 5 8 から明らかなように、シリコン薄膜中における銅（C u）の濃度は連続的に変化している。従って、シリコン薄膜中において、

銅元素はシリコンとの金属間化合物を形成するのではなく、シリコンとの固溶体を形成していることがわかる。

以上のように、銅箔とシリコン薄膜の界面には、銅箔の銅とシリコン薄膜のシリコンとが混合した混合層が形成されていることが確認された。

- 5 このような混合層の存在により、シリコン薄膜の銅箔に対する密着性が高められ、充放電によりシリコン薄膜が膨張収縮しても、シリコン薄膜が集電体である銅箔から剥離することなく、良好な充放電サイクル特性が得られるものと思われる。

- 10 以上の参考実験 2～参考実験 6 においては、集電体である銅箔の片面上にのみ微結晶シリコン薄膜、非晶質シリコン薄膜、または非晶質ゲルマニウム薄膜を形成してリチウム二次電池用電極を作製しているが、これらと同様にして、集電体である銅箔の両面上にこれらの活物質薄膜を形成し本発明に従うリチウム二次電池用電極とすることができる。この場合、集電体の両面上に活物質薄膜が設けられているので、充放電反応の際に活物質薄膜が集電体に及ぼす応力は、両面の間で釣り合いがとれ、
- 15 集電体に生じる歪みが小さくなるものと思われる。また、このため、活物質薄膜の集電体からの剥離等がさらに生じ難くなるので、充放電サイクル特性がさらに向上するものと思われる。

20 産業上の利用可能性

本発明によれば、リチウム二次電池用電極において、充放電反応により生じる集電体の歪みを小さくすることができ、さらにリチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 板状の集電体と、該集電体の両面上に堆積して形成された、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜とを備えるリチウム二次電池用電極。
- 5 2. 前記集電体が金属箔であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。
3. 前記金属箔が銅箔であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム二次電池用電極。
4. 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 10 5. 前記集電体の両面が、実質的に同一の表面粗さ R_a を有していることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
6. 前記集電体の両面の表面粗さ R_a が、それぞれ $0.01 \mu m$ 以上
- 15 であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
7. 前記集電体の両面の表面粗さ R_a が、それぞれ $0.01 \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 20 8. 前記活物質薄膜が、シリコン薄膜またはゲルマニウム薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
9. 前記シリコン薄膜が、微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜であることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 25 10. 前記ゲルマニウム薄膜が、微結晶ゲルマニウム薄膜または非晶質ゲルマニウム薄膜であることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム二

次電池用電極。

- 1 1. 前記活物質薄膜が、シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 5 1 2. 前記シリコンゲルマニウム合金薄膜が、微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜または非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項 1 1 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 1 3. 前記集電体の両面におけるそれぞれの活物質薄膜のリチウムとの充放電反応量が、単位面積あたりで実質的に同じになるように前記各
- 10 活物質薄膜が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 1 4. 前記集電体の両面におけるそれぞれの活物質薄膜の厚みが、実質的に同じになるように前記各活物質薄膜が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 15 1 5. 前記各活物質薄膜が、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成された薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 1 6. 前記活物質薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 20 1 7. 前記活物質薄膜における前記集電体成分の濃度が、前記集電体近傍で高く、前記活物質薄膜の表面に近づくにつれて減少していることを特徴とする請求項 1 6 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 1 8. 拡散した前記集電体成分が前記活物質薄膜中において前記活物質薄膜の成分と固溶体を形成していることを特徴とする請求項 1 6 または
- 25 1 7 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 1 9. 前記活物質薄膜が中間層を介して集電体上に設けられており、

前記中間層が前記活物質薄膜と合金化する材料から形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 15 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

20. 前記集電体が前記中間層の材料よりも機械的強度の高い金属または合金からなる箔であることを特徴とする請求項 19 に記載のリチウム二次電池用電極。

21. 前記活物質薄膜に前記中間層の成分が拡散していることを特徴とする請求項 19 または 20 に記載のリチウム二次電池用電極。

22. 前記活物質薄膜における前記中間層成分の濃度が、前記中間層近傍で高く、前記活物質薄膜表面に近づくにつれて減少していることを特徴とする請求項 21 に記載のリチウム二次電池用電極。

23. 拡散した前記中間層成分が前記活物質薄膜中において前記活物質薄膜成分と固溶体を形成していることを特徴とする請求項 21 または 22 に記載のリチウム二次電池用電極。

24. 前記活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が前記集電体と密着していることを特徴とする請求項 1 ～ 23 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

25. 前記活物質薄膜の厚み方向において、少なくとも厚みの $1/2$ 以上の部分が、前記切れ目によって柱状に分離されていることを特徴とする請求項 24 に記載のリチウム二次電池用電極。

26. 前記切れ目が前記活物質薄膜の膨張収縮により形成されていることを特徴とする請求項 24 または 25 に記載のリチウム二次電池用電極。

27. 前記切れ目が電池を組み立てた後の充放電反応により形成されることを特徴とする請求項 24 ～ 26 のいずれか 1 項に記載のリチウム

二次電池用電極。

28. 前記切れ目が電池を組み立てる前の充放電反応により形成されていることを特徴とする請求項24～26のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

- 5 29. 前記活物質薄膜の表面に凹凸が形成されており、前記切れ目が該薄膜表面の凹凸の谷部から前記集電体に向かって厚み方向に形成されていることを特徴とする請求項24～28のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

30. 前記薄膜表面の凹凸が、集電体表面の凹凸に対応して形成されていることを特徴とする請求項29に記載のリチウム二次電池用電極。
10

31. 前記集電体表面の凹凸の凸部が錐体状であることを特徴とする請求項30に記載のリチウム二次電池用電極。

32. 前記柱状部分の上方が丸みを帯びた形状であることを特徴とする請求項24～31のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

- 15 33. 前記切れ目が形成される前の前記活物質薄膜に、面方向に網目状に連なりかつ前記集電体に向かって厚み方向に延びた低密度領域が形成されており、該低密度領域に沿って前記切れ目が厚み方向に形成されていることを特徴とする請求項24～32のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

- 20 34. 前記活物質薄膜が、リチウムと合金を形成することによりリチウムを吸蔵する活物質薄膜であることを特徴とする請求項1～33のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

35. 前記活物質薄膜に予めリチウムが吸蔵または添加されていることを特徴とする請求項1～34のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。
25

36. 請求項1～35のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電

極を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

37. リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜が堆積して形成される表面を両面に有することを特徴とするリチウム二次電池電極用集電体。

38. 前記両面が実質的に同一の表面粗さ R_a を有することを特徴とする請求項37に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

39. 前記両面の表面粗さ R_a がそれぞれ $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項37または38に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

40. 前記両面の表面粗さ R_a がそれぞれ $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項37または38に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

41. 前記両面が粗面化されていることを特徴とする請求項37～40のいずれか1項に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

42. 金属箔であることを特徴とする請求項37～41のいずれか1項に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

43. 銅箔であることを特徴とする請求項42に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

44. 電解銅箔であることを特徴とする請求項43に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

45. 銅箔の両面に電解法により銅を析出させた銅箔であることを特徴とする請求項44に記載のリチウム二次電池電極用集電体。

46. 請求項1～35のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極からなる負極と、集電体の両面上に正極活物質を設けた正極とを、セパレータを介して交互に積層した電極構造を有することを特徴とするリチウム二次電池。

47. 請求項1～35のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電

極からなる負極と、集電体の両面上に正極活物質を設けた正極との間にセパレータを介在させ、これらをスパイラル状に巻き付けた電極構造を有することを特徴とするリチウム二次電池。

48. U字形状に折り曲げられた集電体の内側に一对の正極活物質層
5 が対向するように設けられた正極と、

集電体の両面上に負極活物質層が設けられ、前記U字形状の正極の内側に挿入される負極と、

前記正極の正極活物質層と前記負極の負極活物質層の間に配置されるセパレータとを備え、

- 10 前記負極が請求項1～35のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極であることを特徴とするリチウム二次電池。

図 1

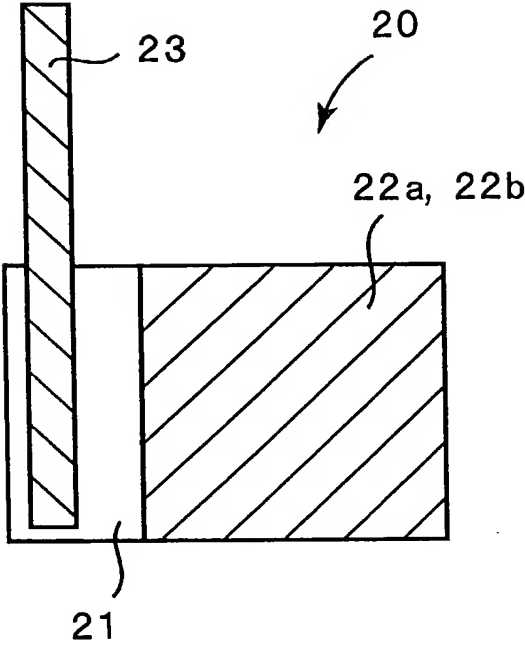


図 2

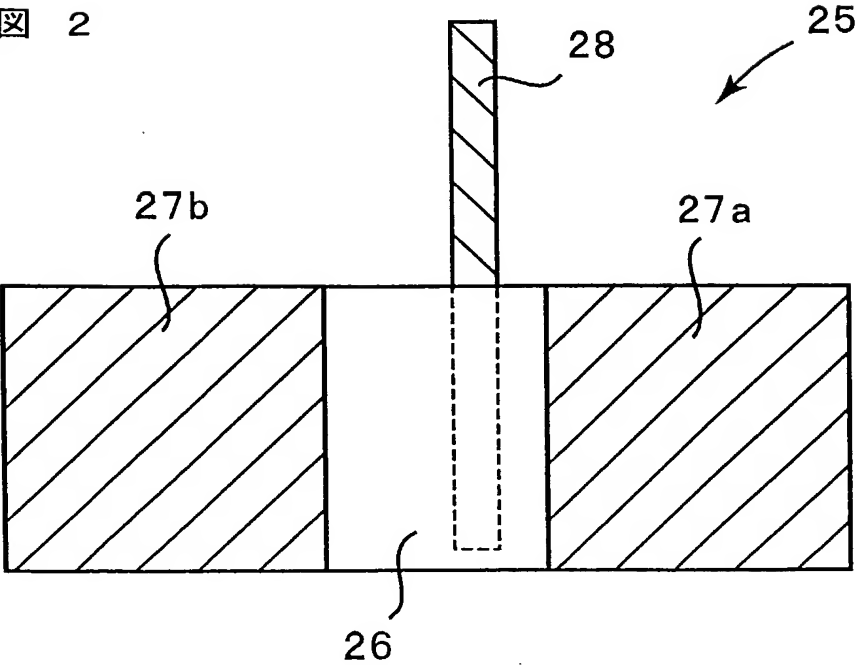


図 3

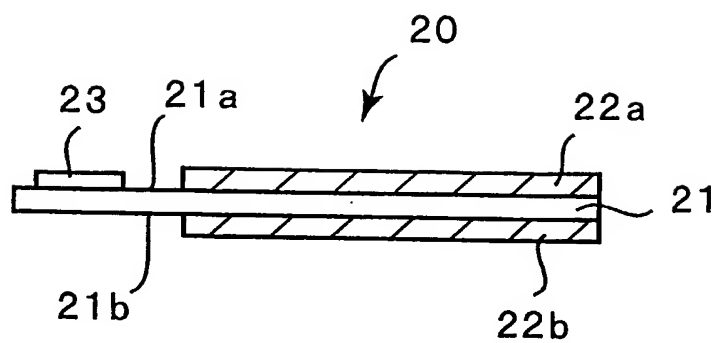


図 4

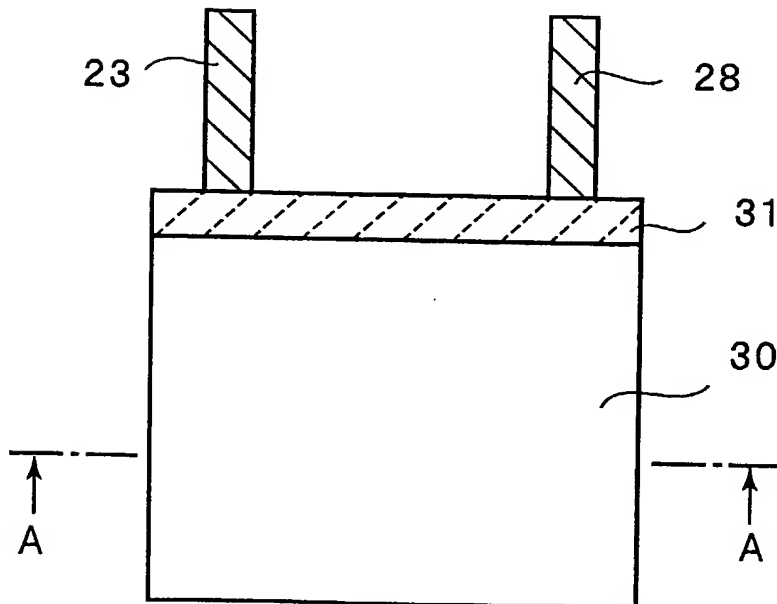


図 5

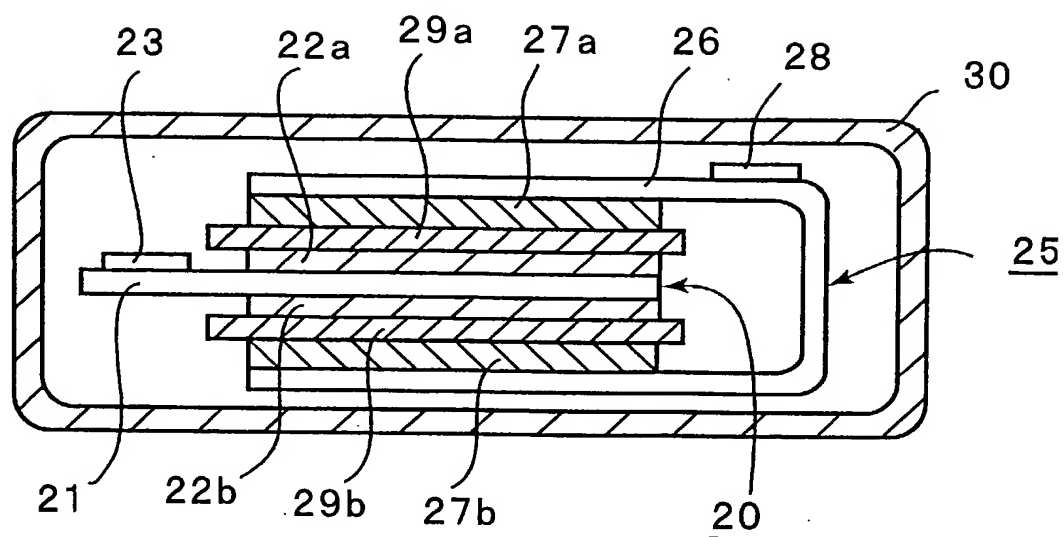


図 6

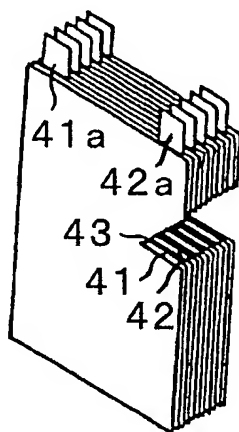


図 7

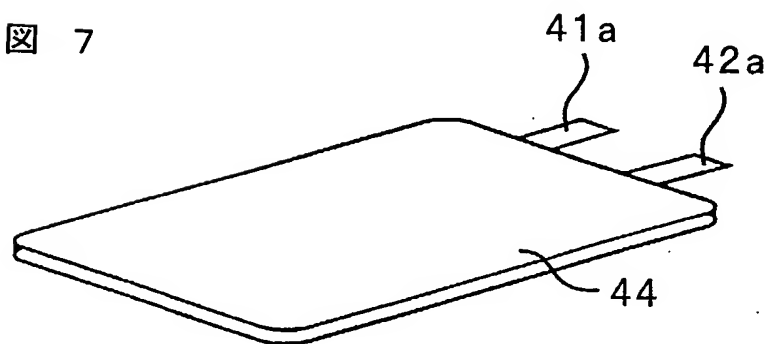


図 8

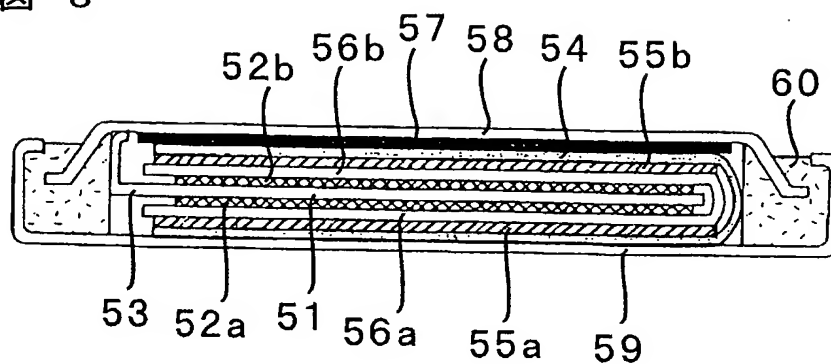


図 9

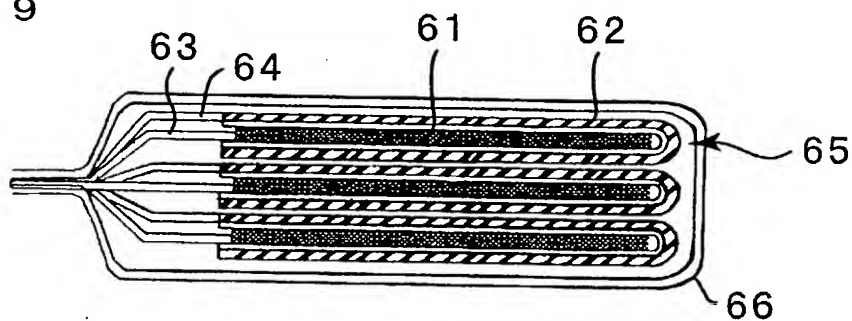


図 10

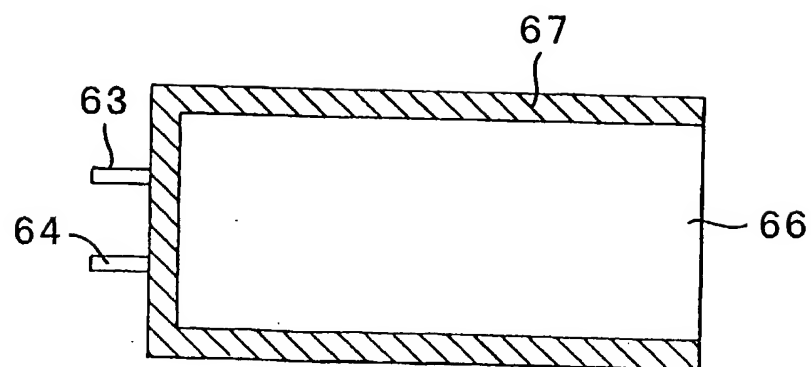


図 1 1

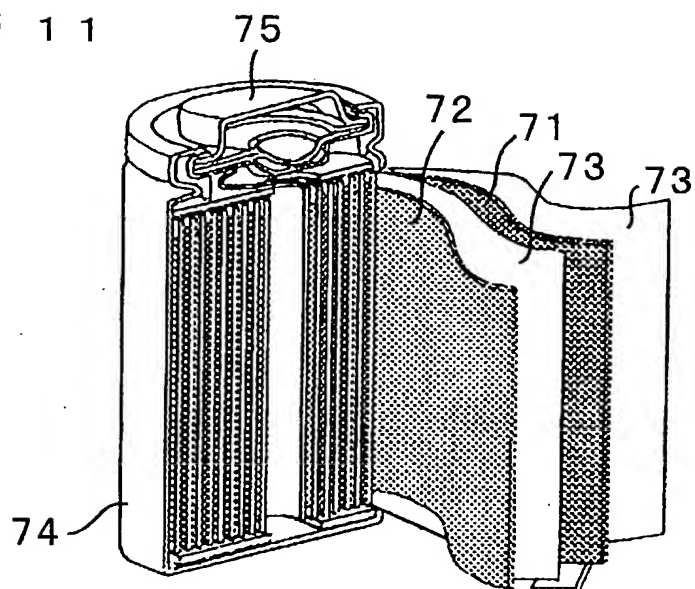


図 1 2

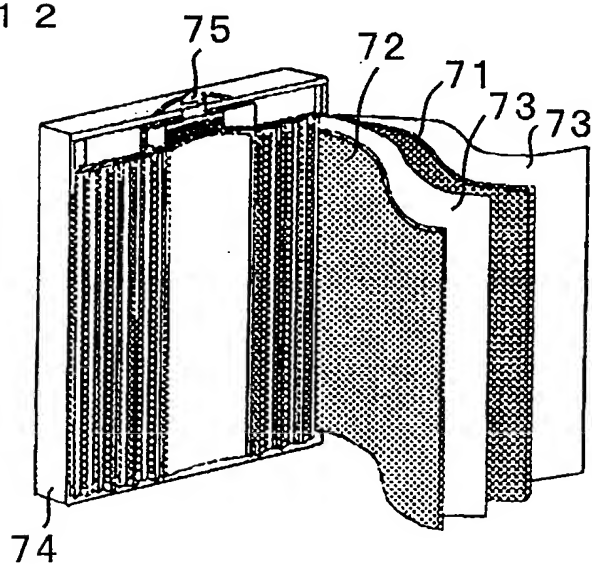


図 13

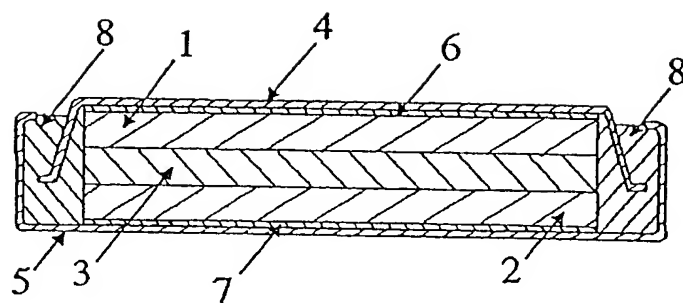


図 14

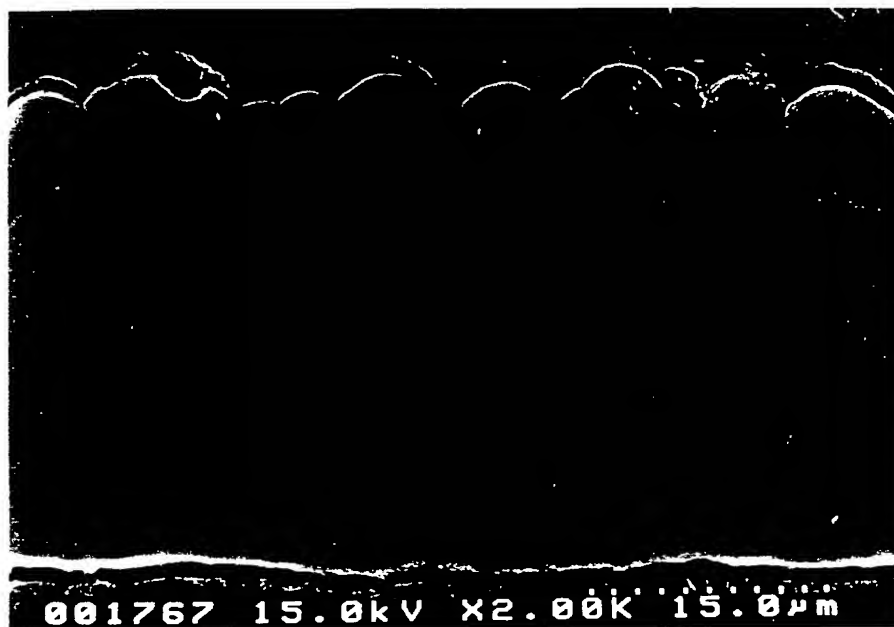


図 15

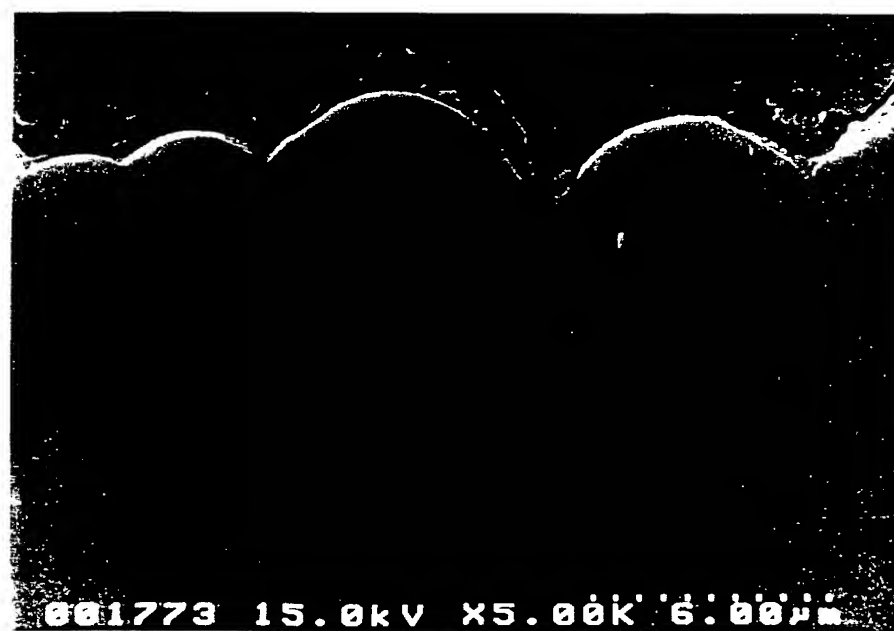


図 16

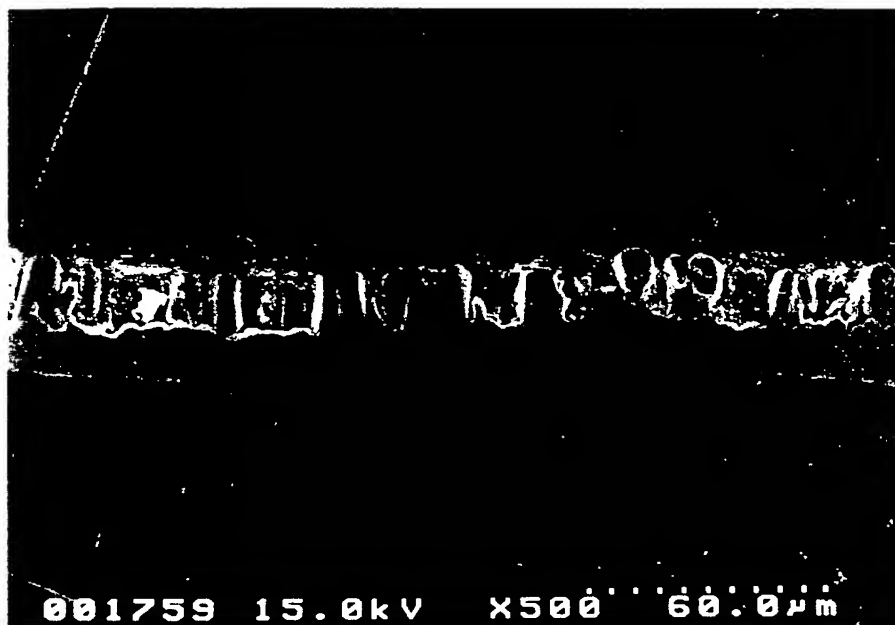


図 17



図 18

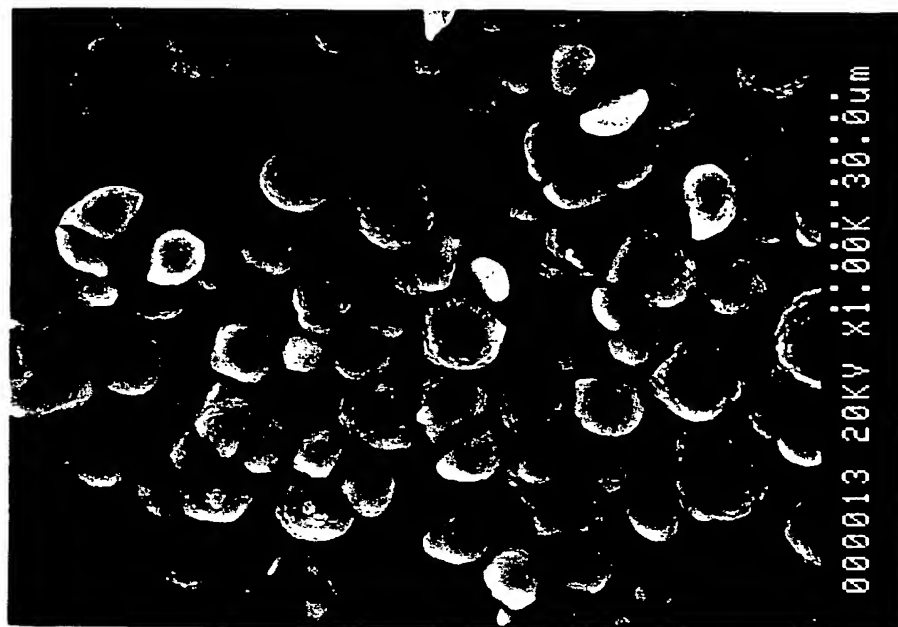


図 19

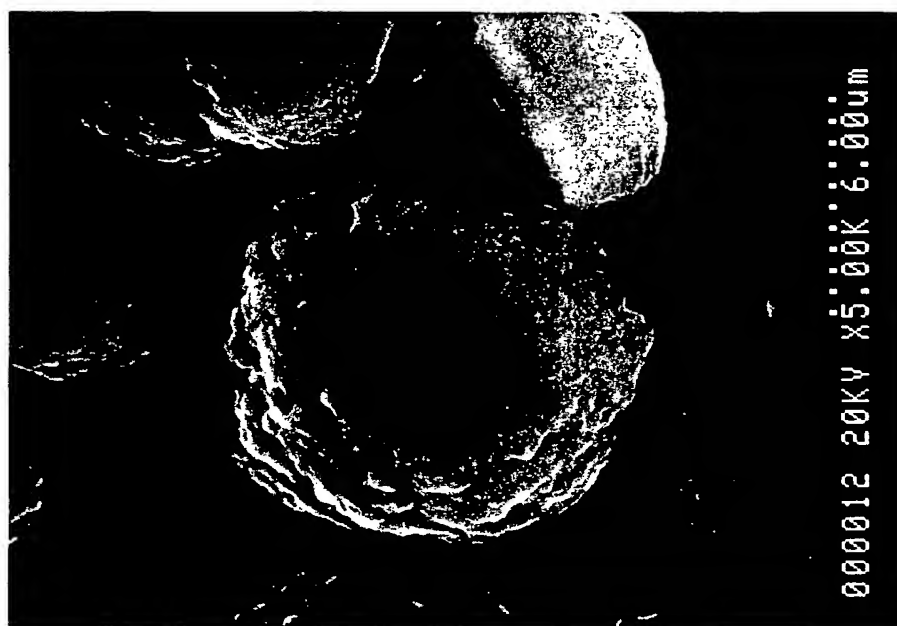


図 20

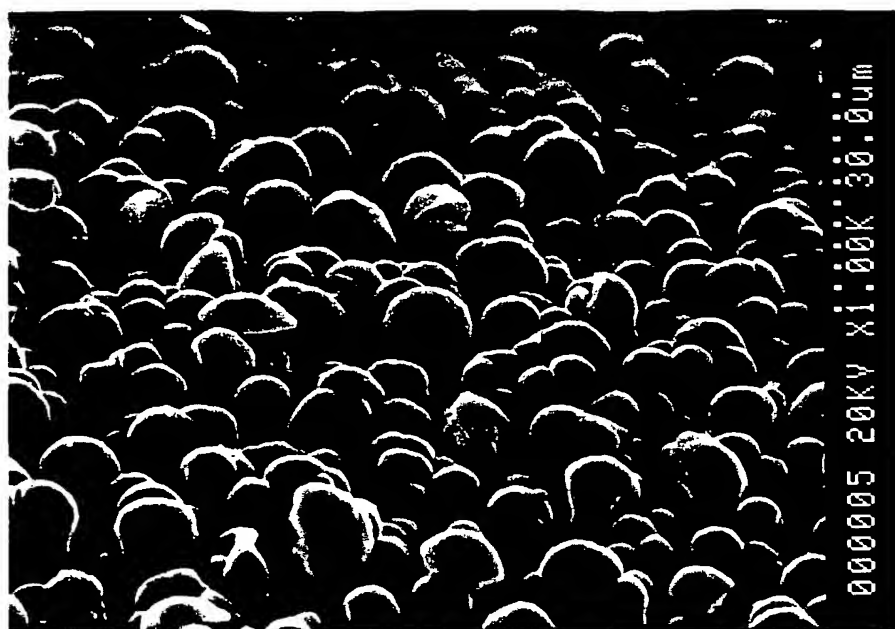


図 21



図 22

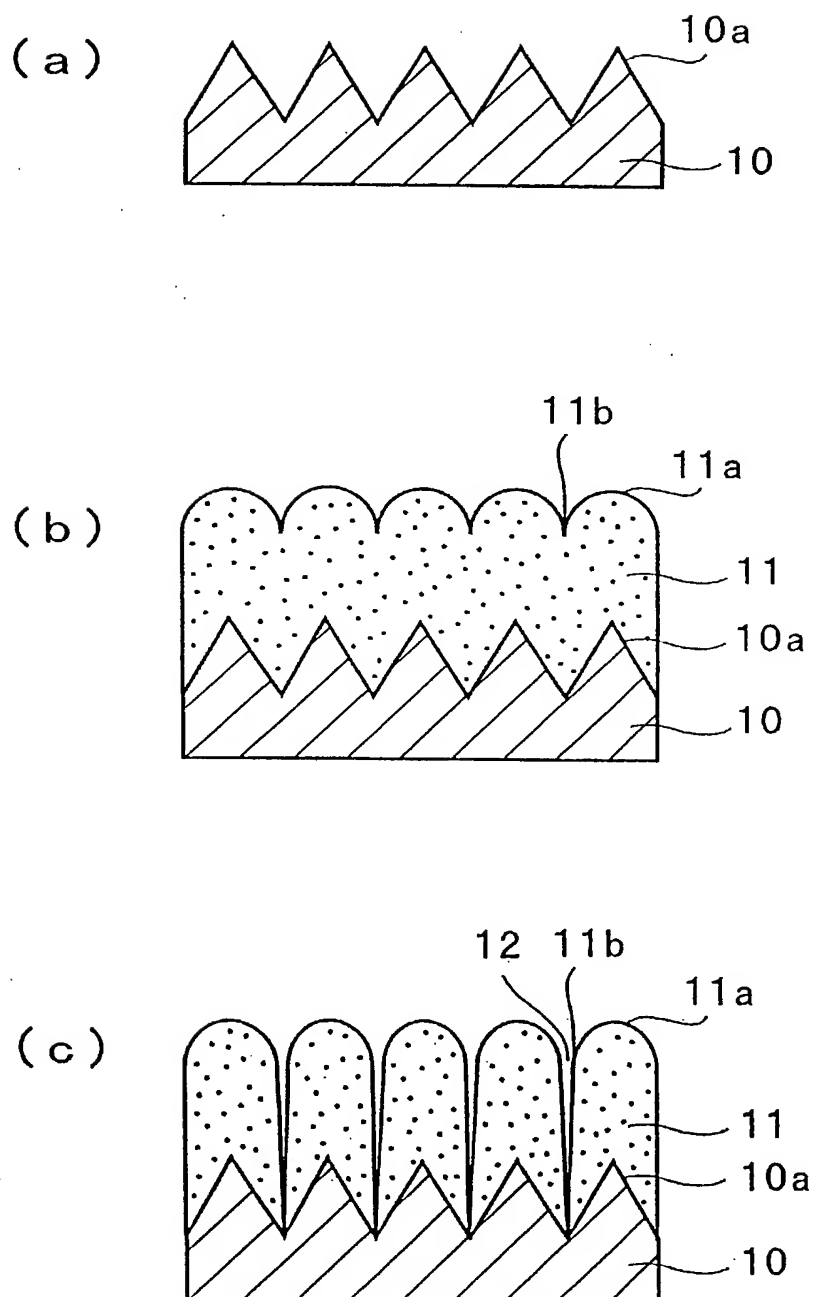


図 23

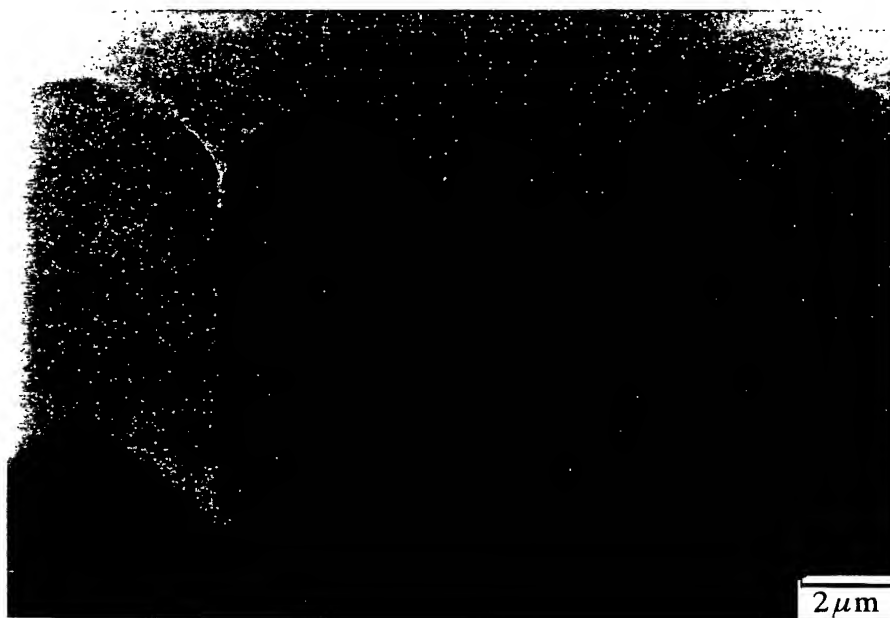


図 24



図 25

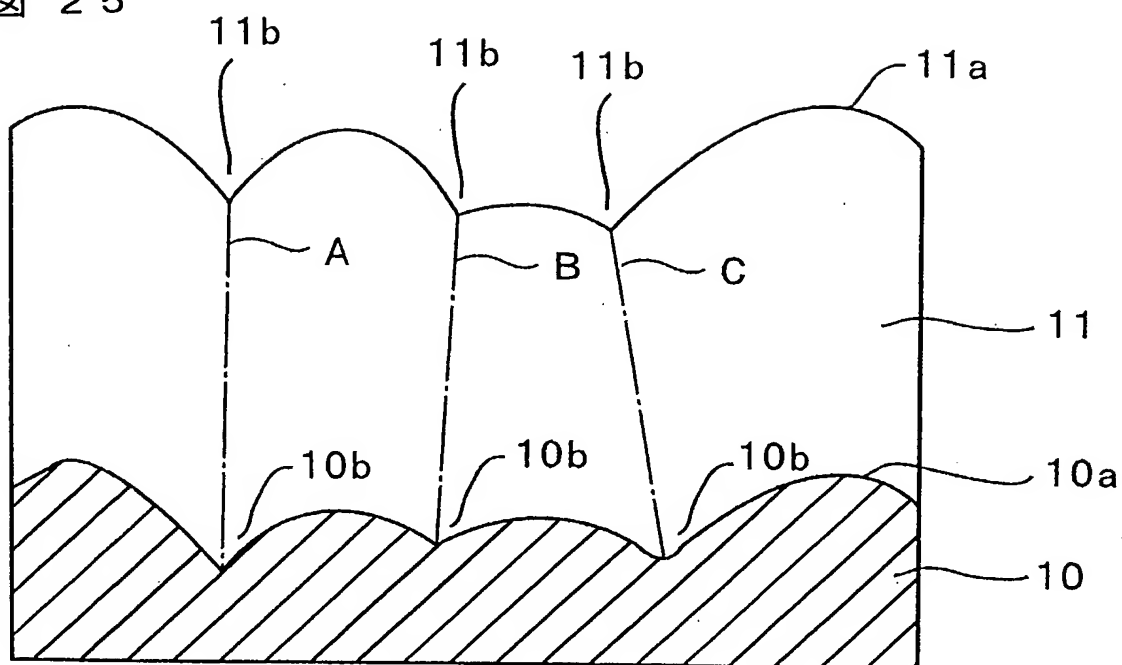


図 26

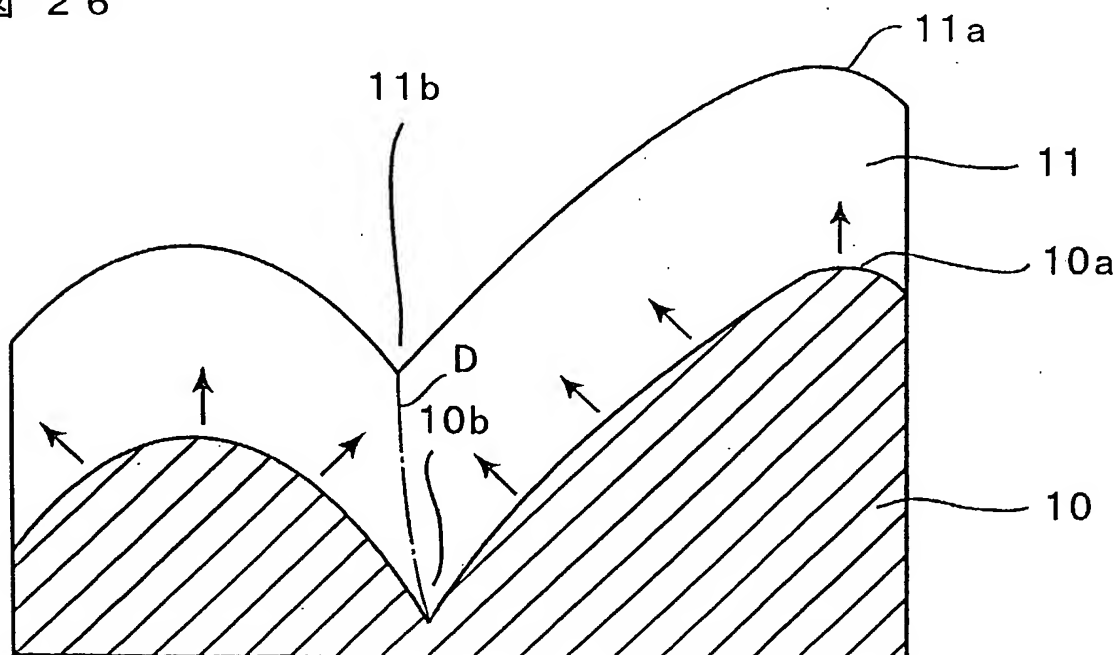


図 27

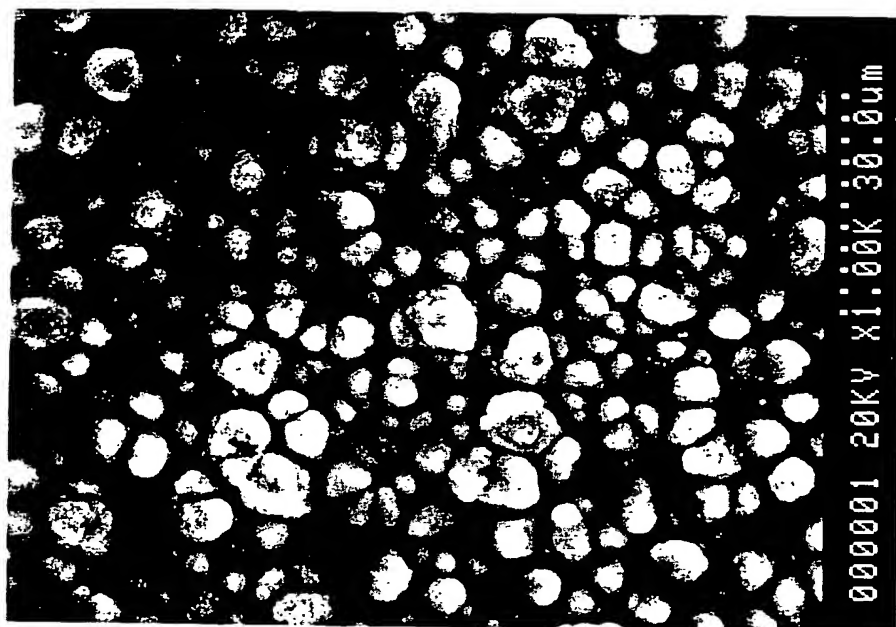


図 28



図 29

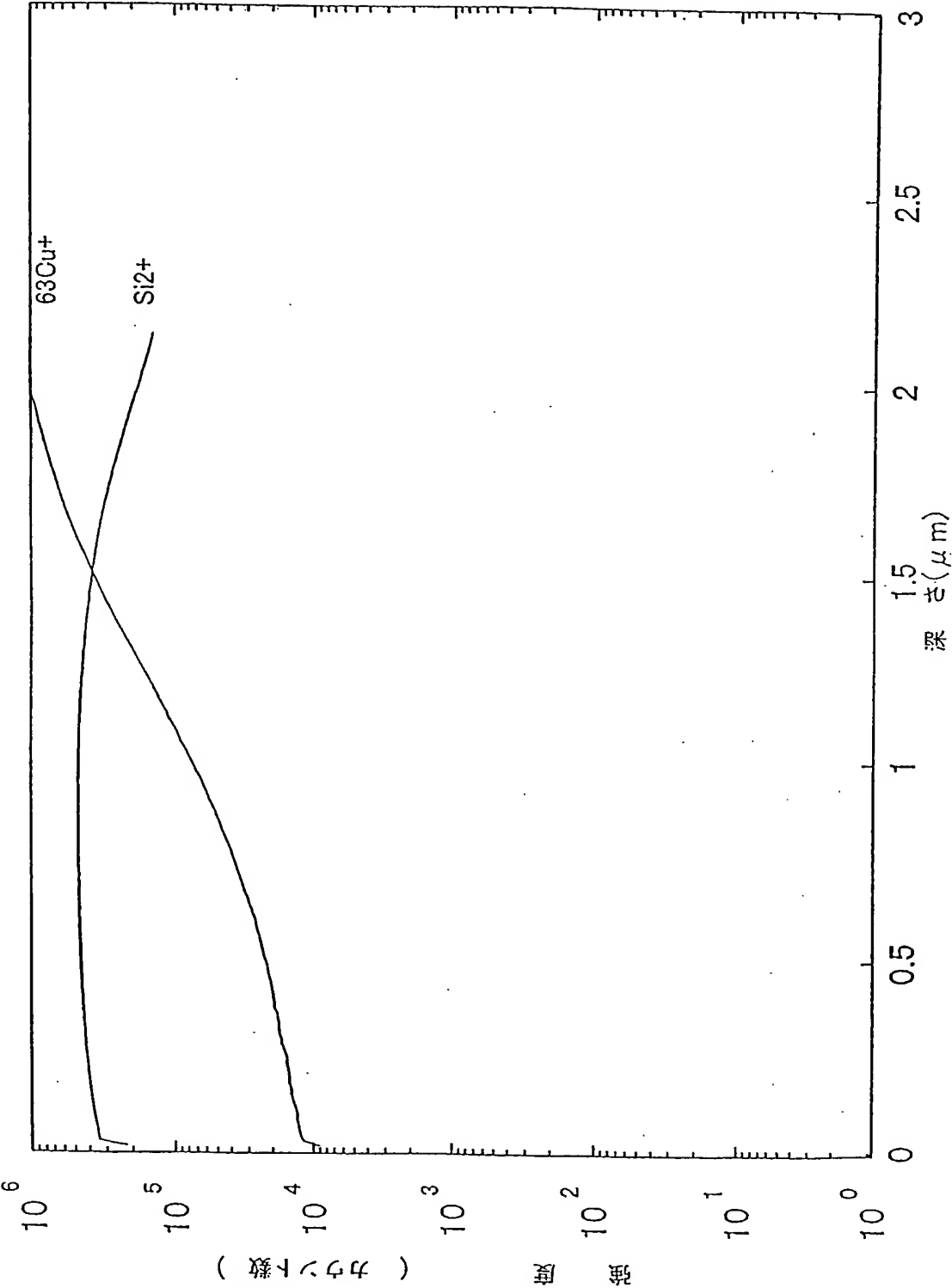


図 30

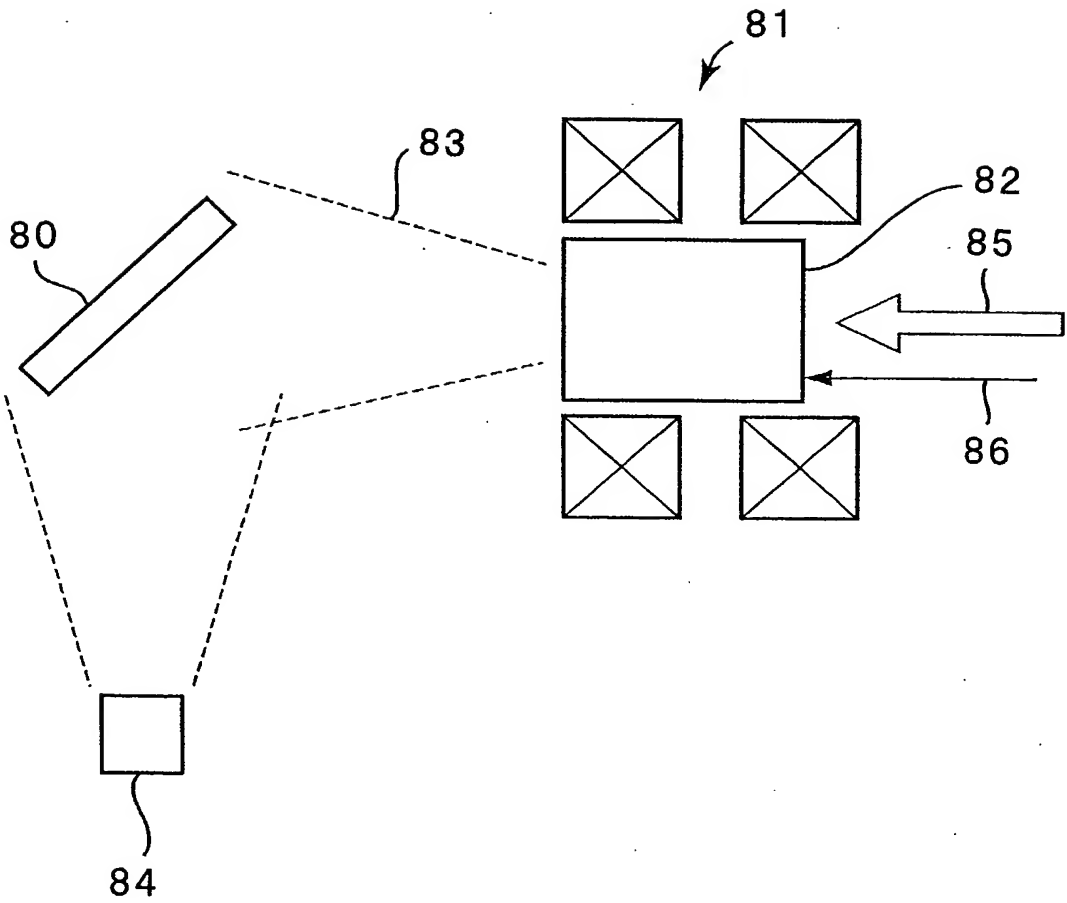


図 31

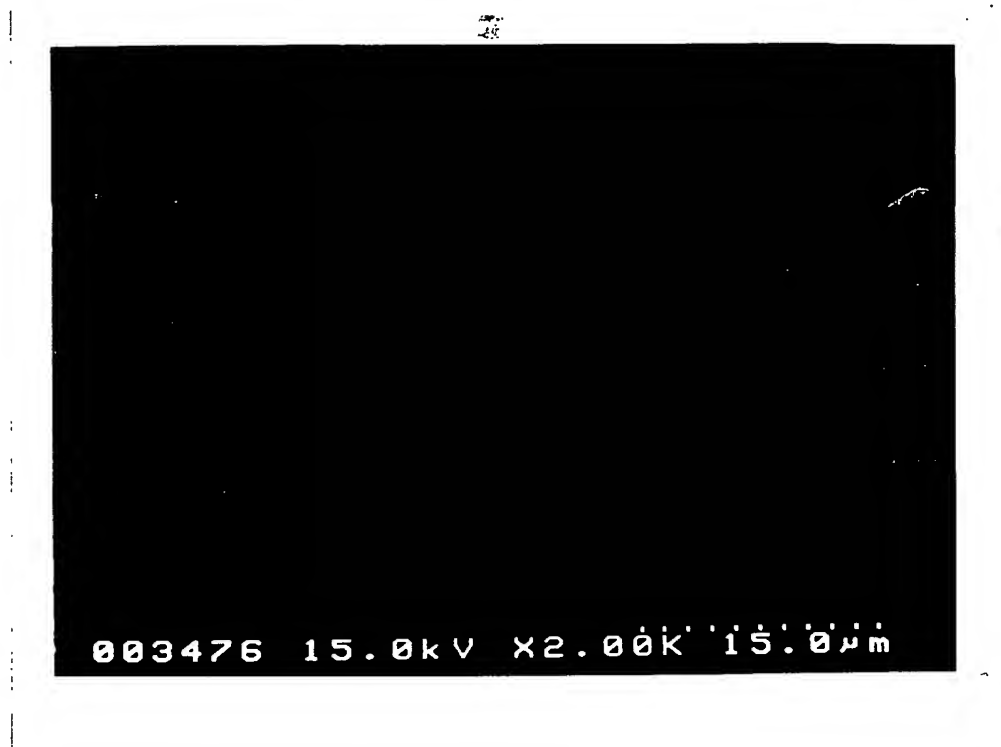


図 32



図 33

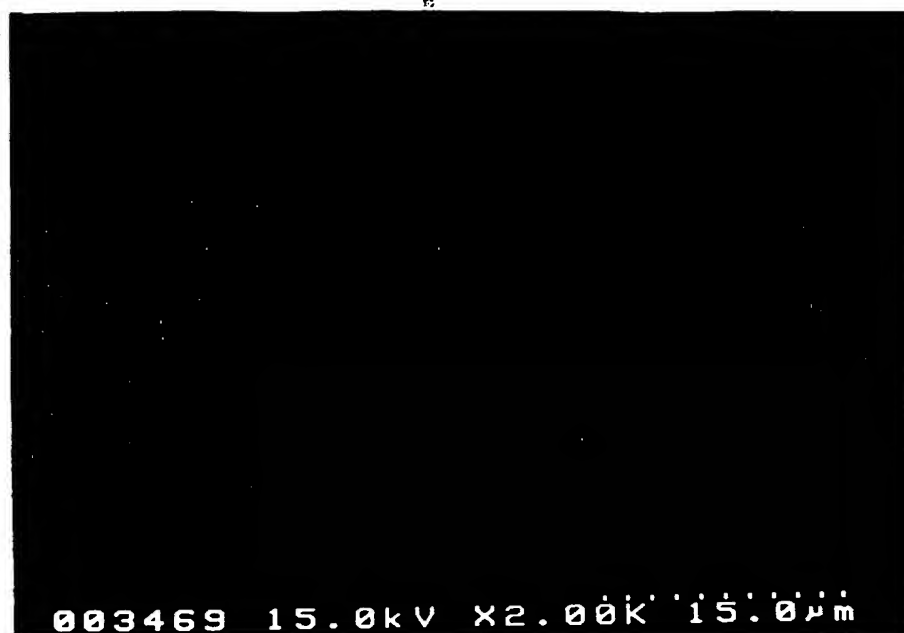


図 34



図 35



図 36

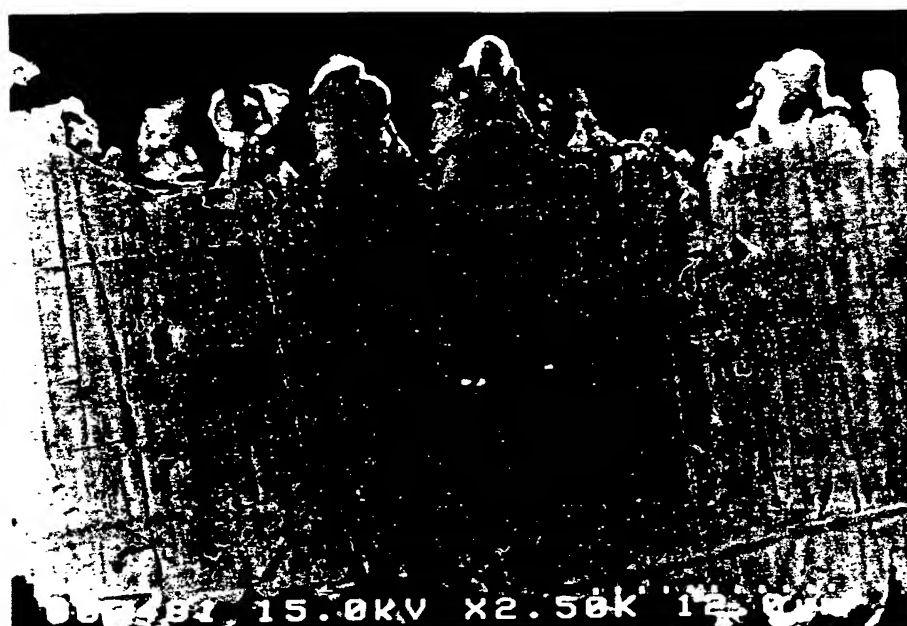


図 37



図 38



図 39

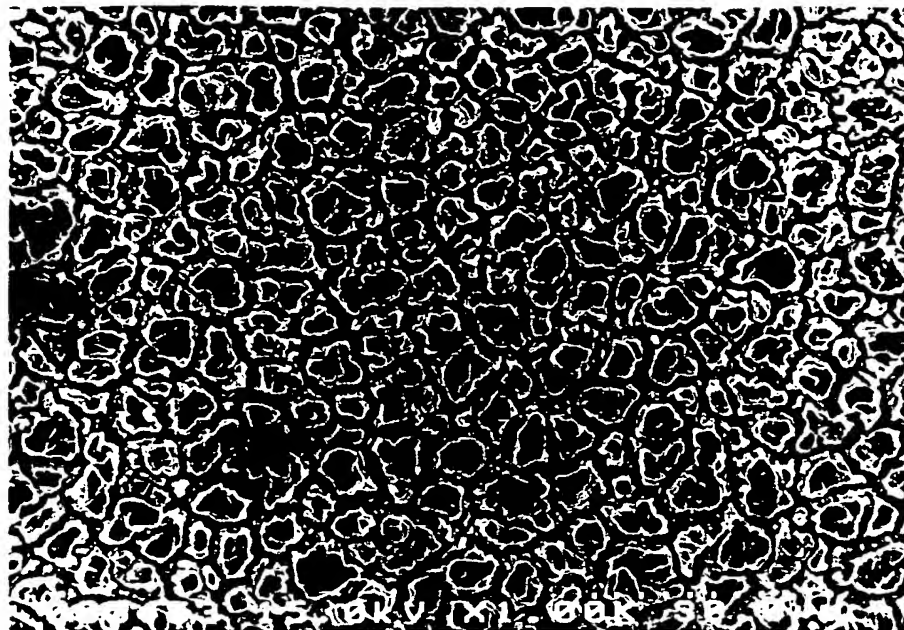


図 40

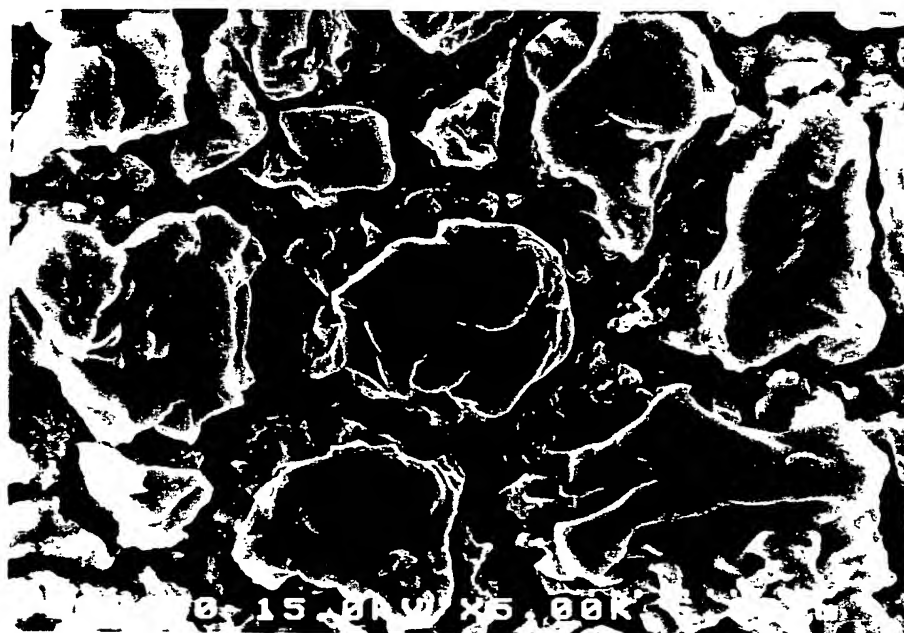


図 41

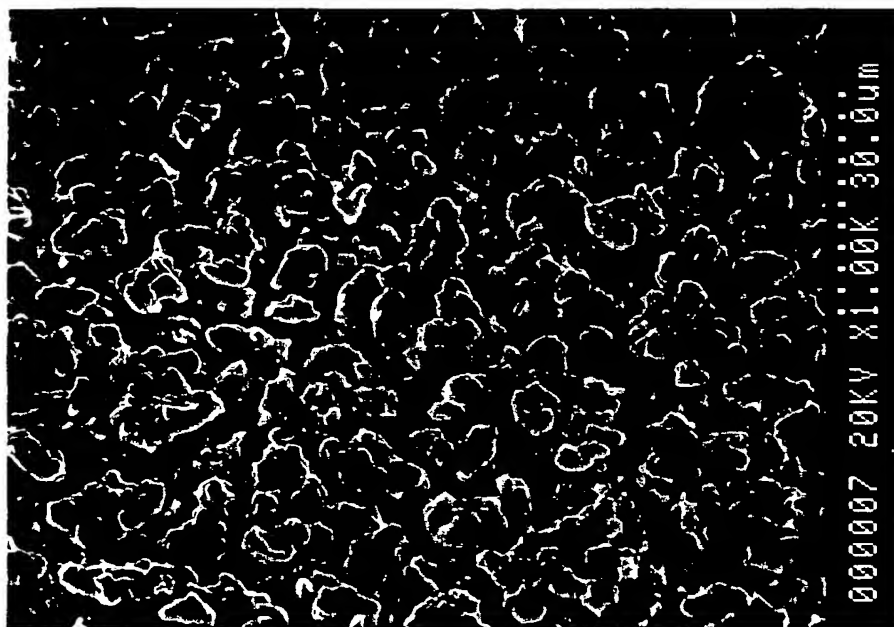


図 42



図 43



図 44

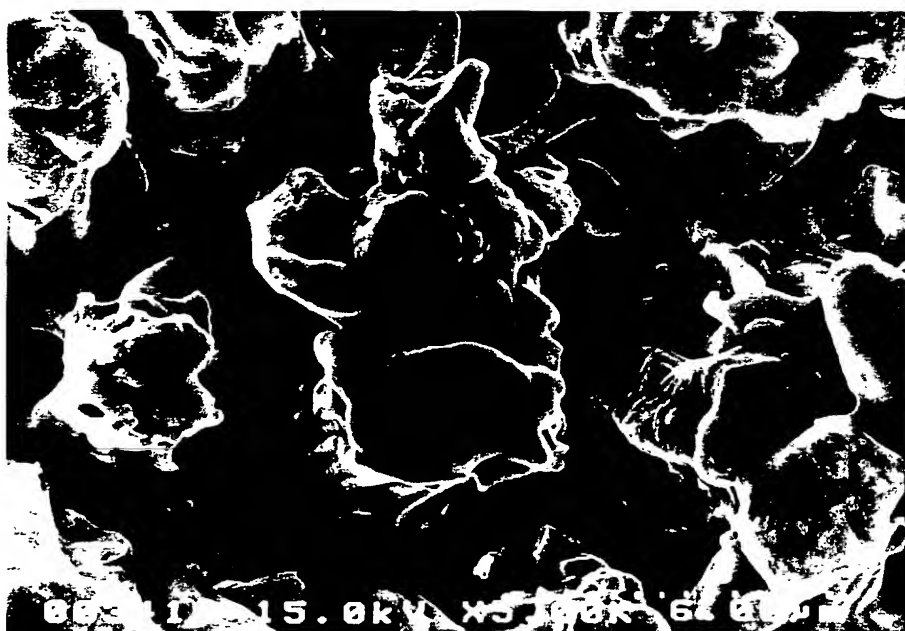


図 45



図 46



図 47

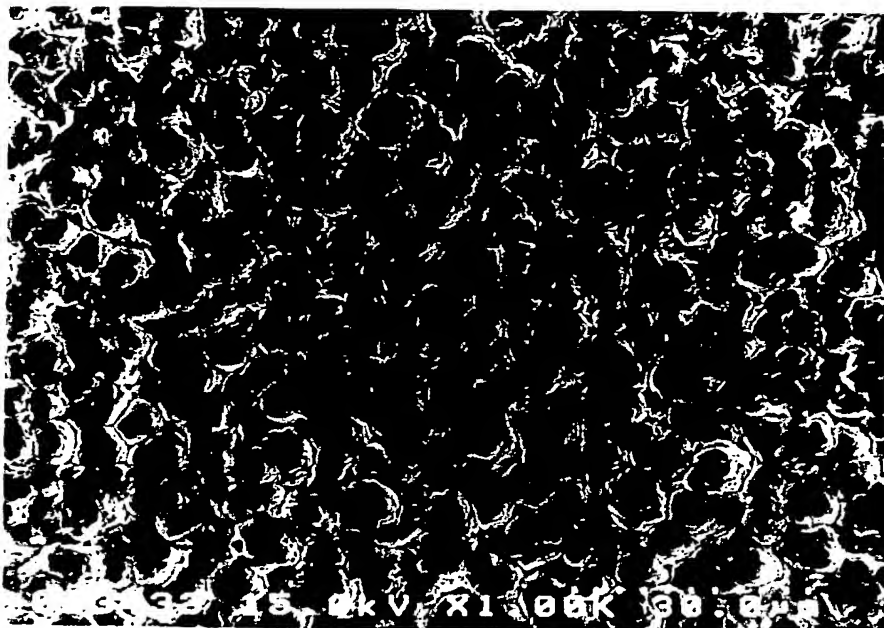


図 48

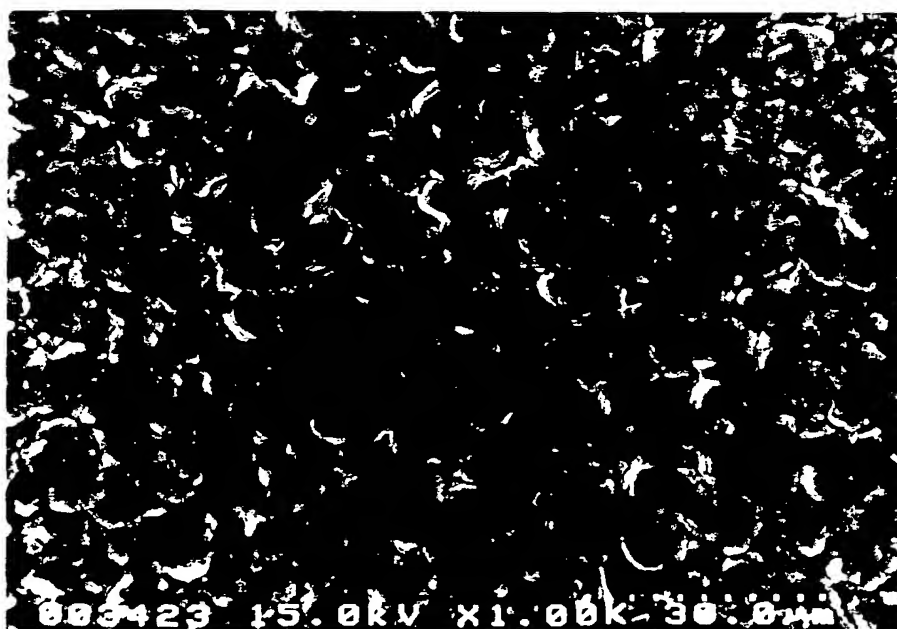


図 49

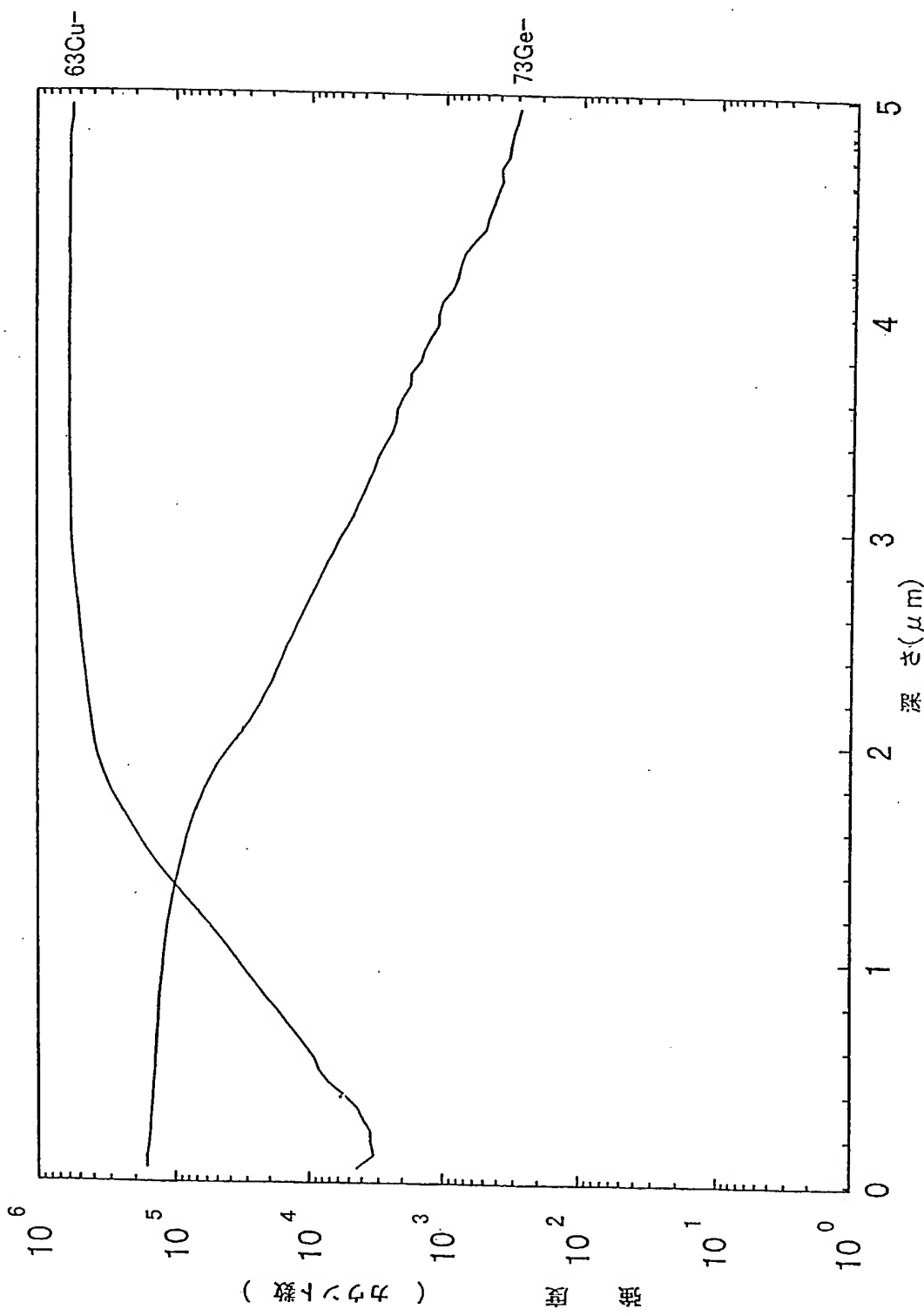


図 50

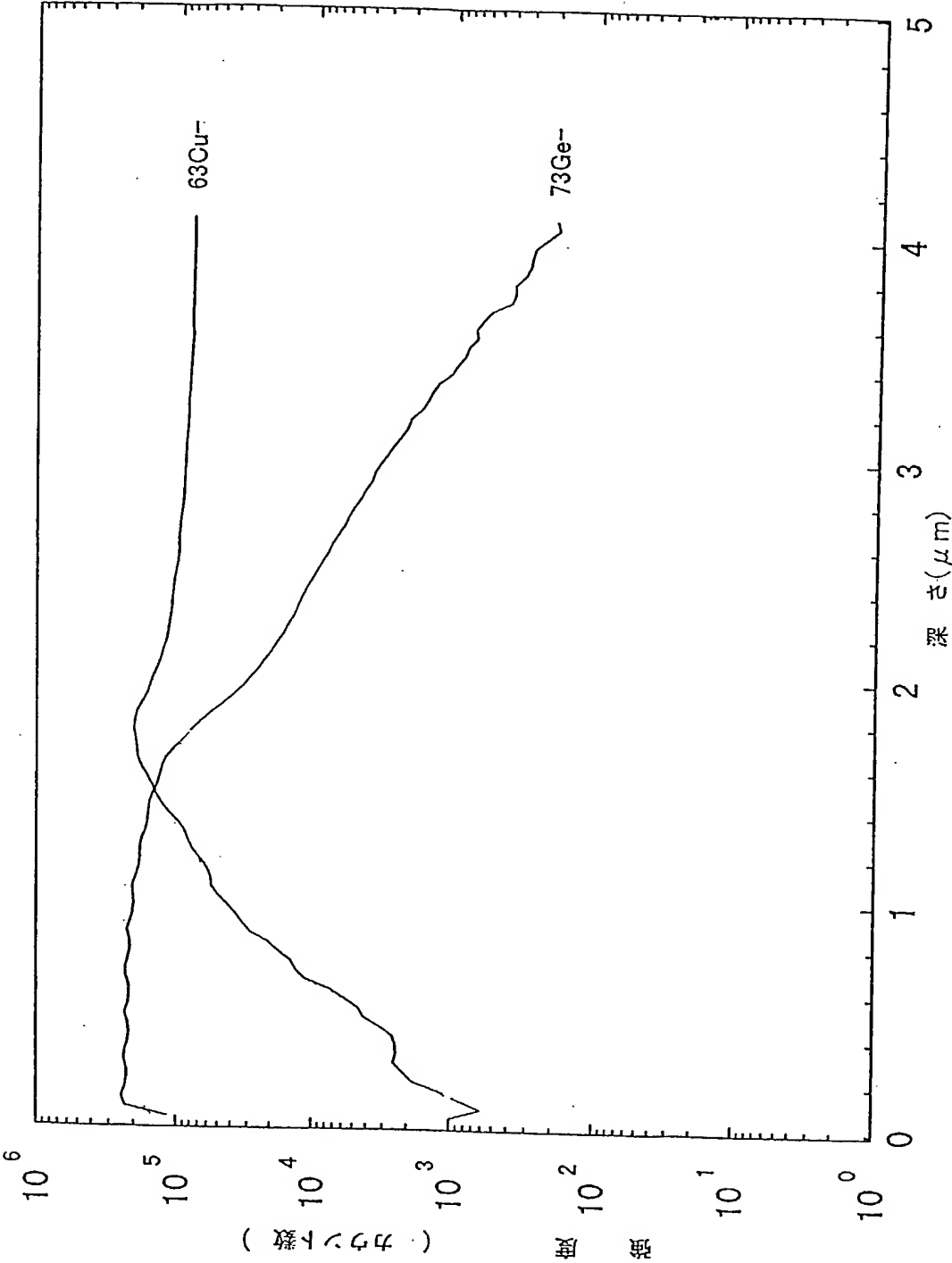


図 51

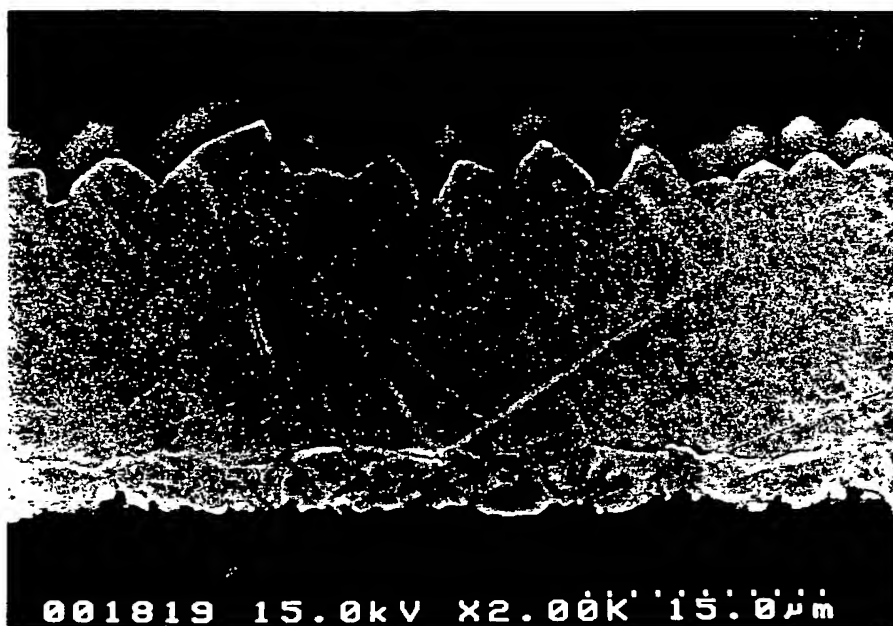


図 52

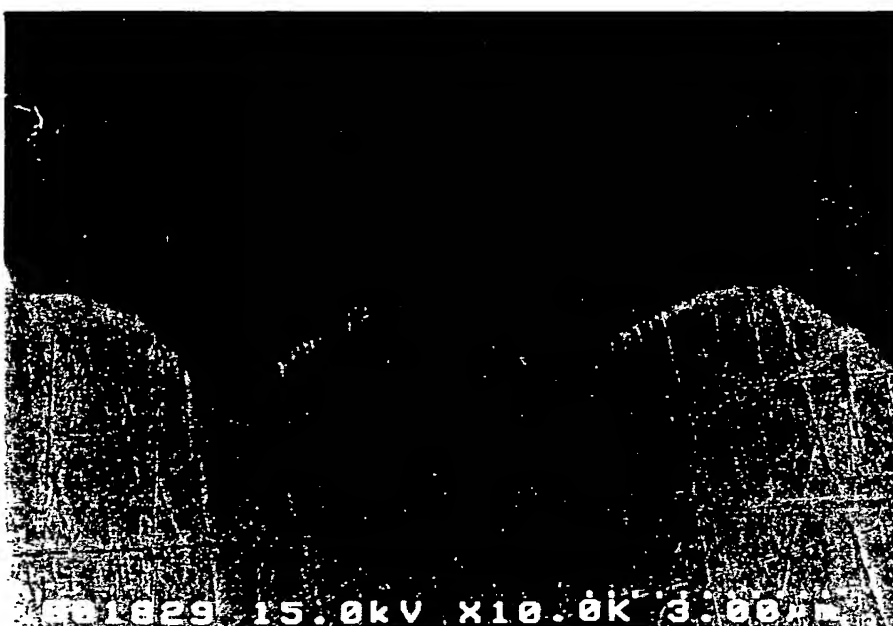


図 53

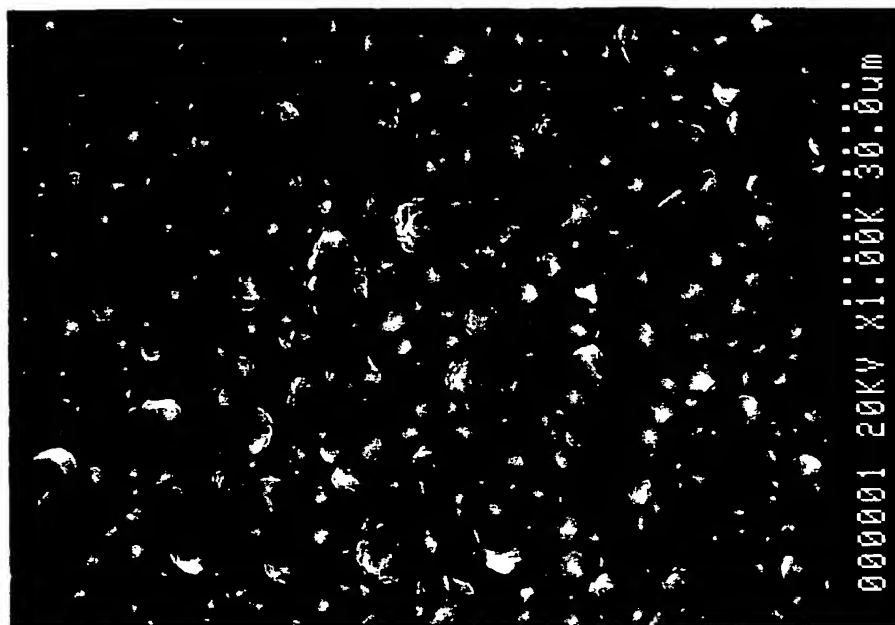


図 54

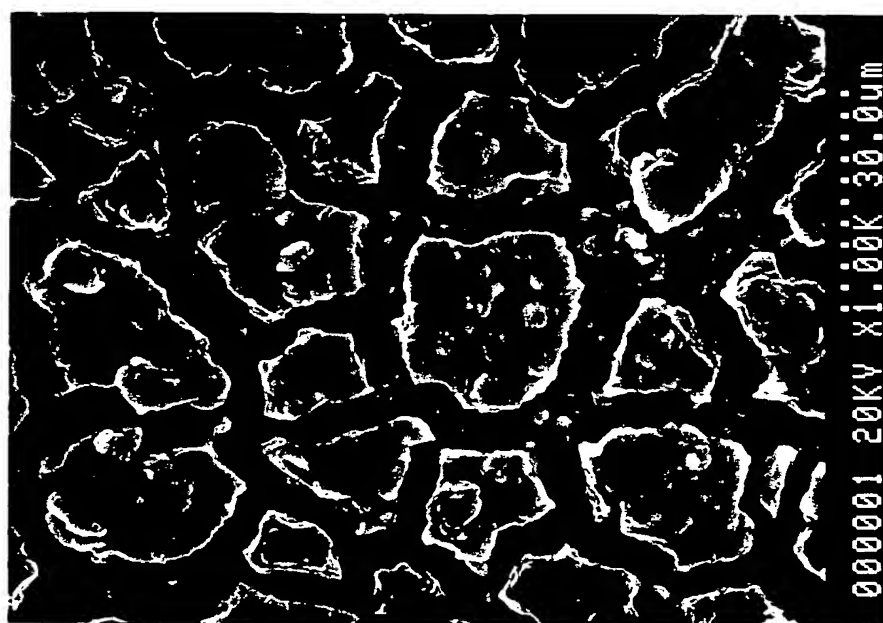


図 55

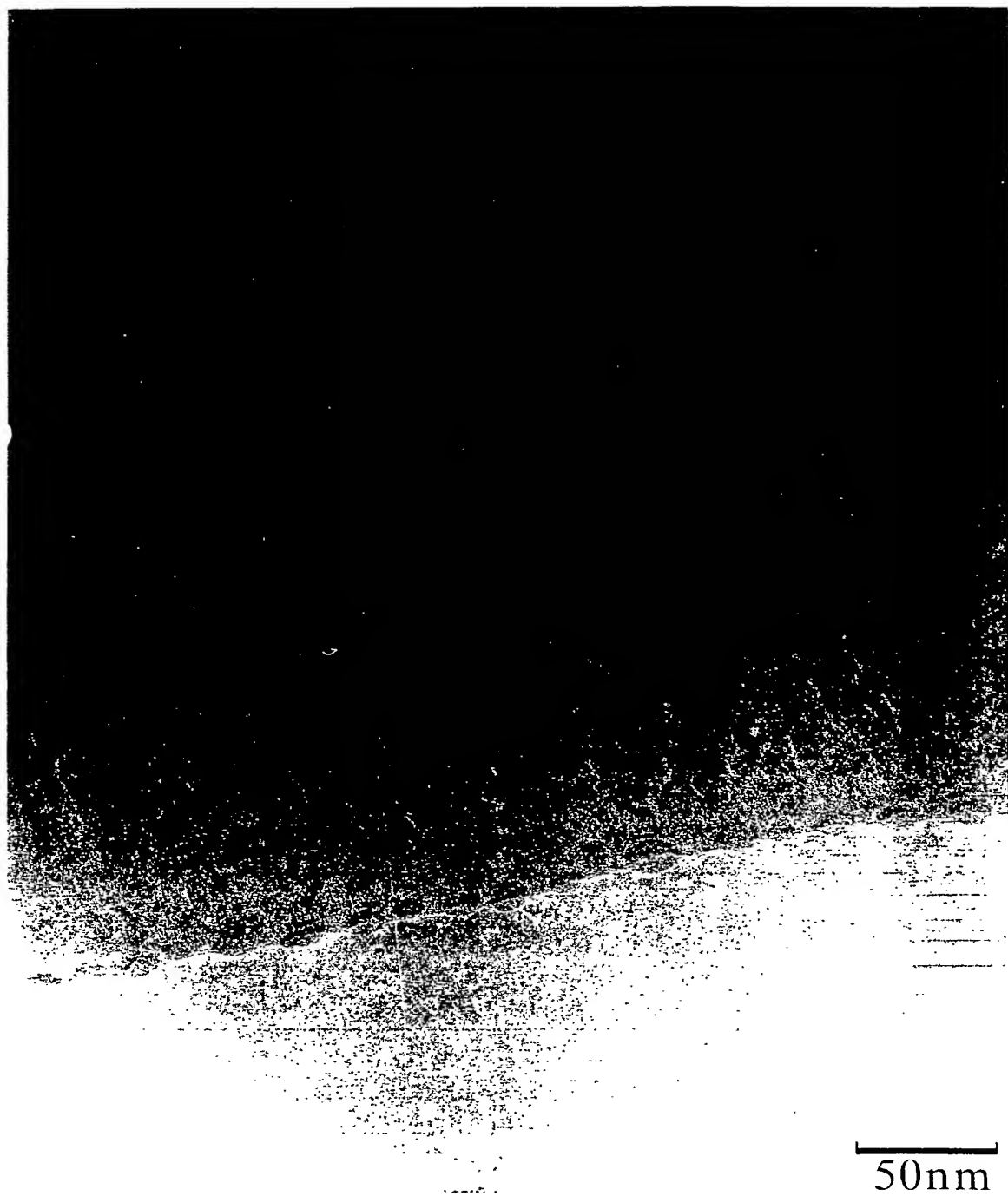
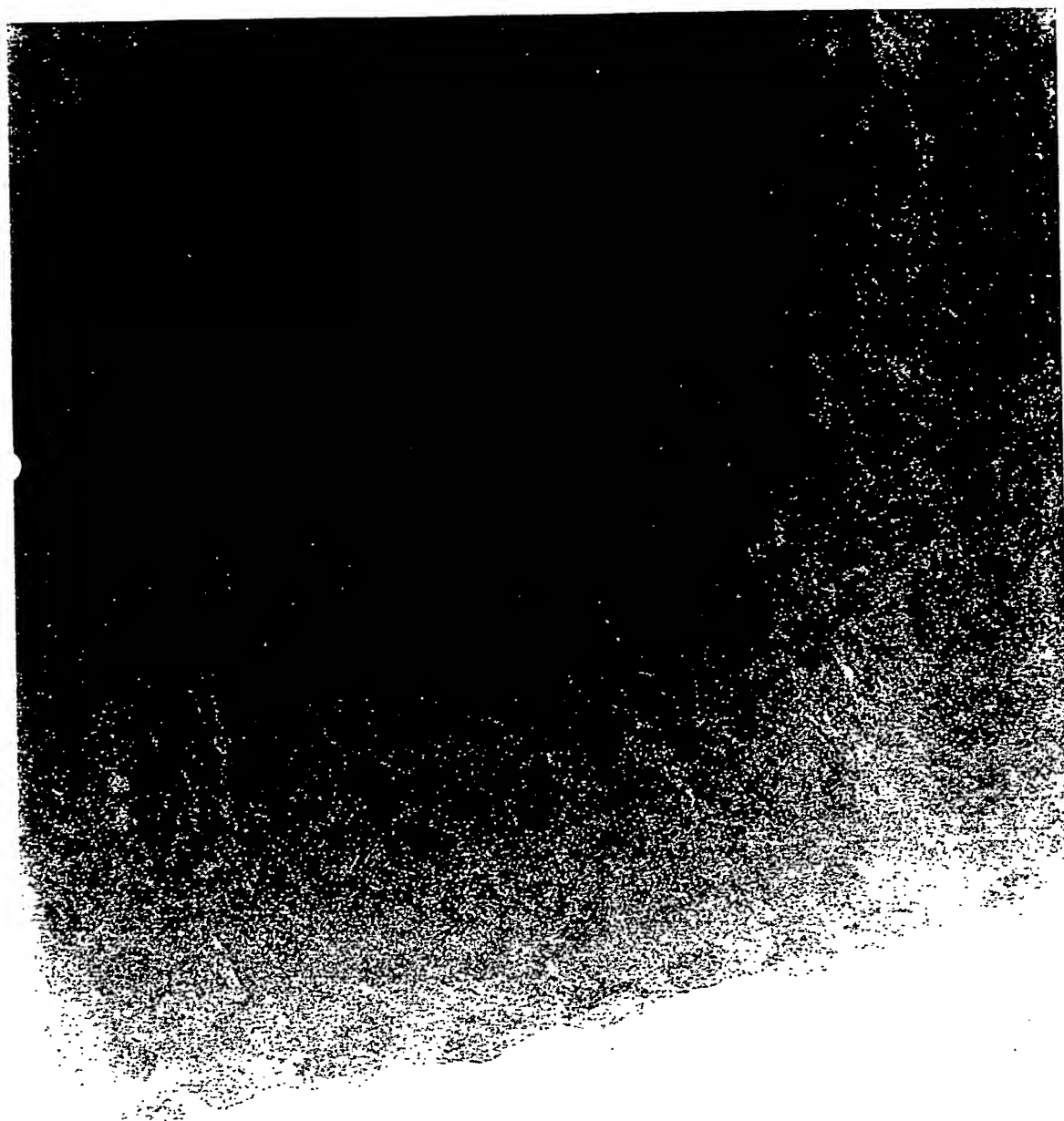


図 56





20nm

図 57

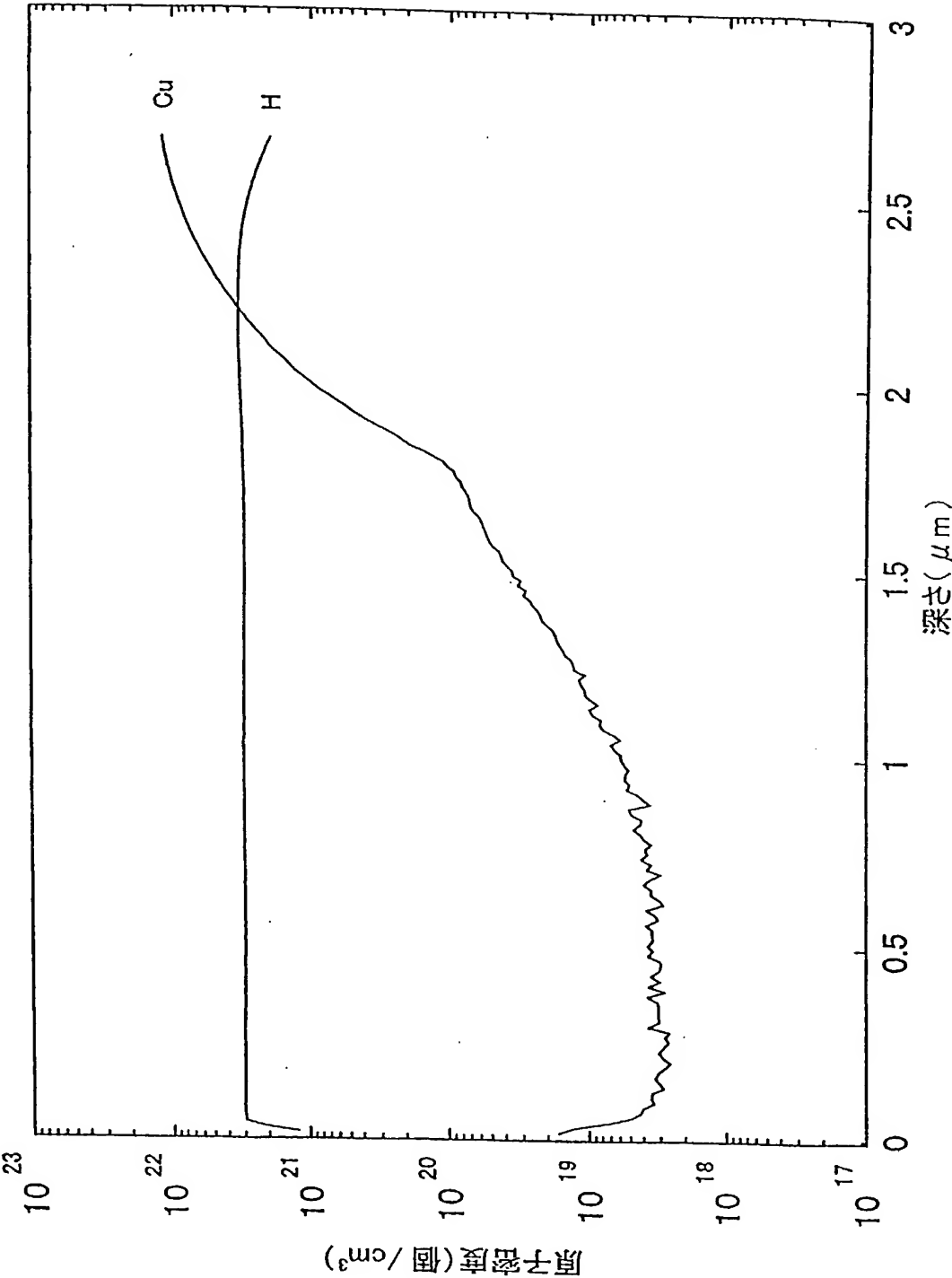
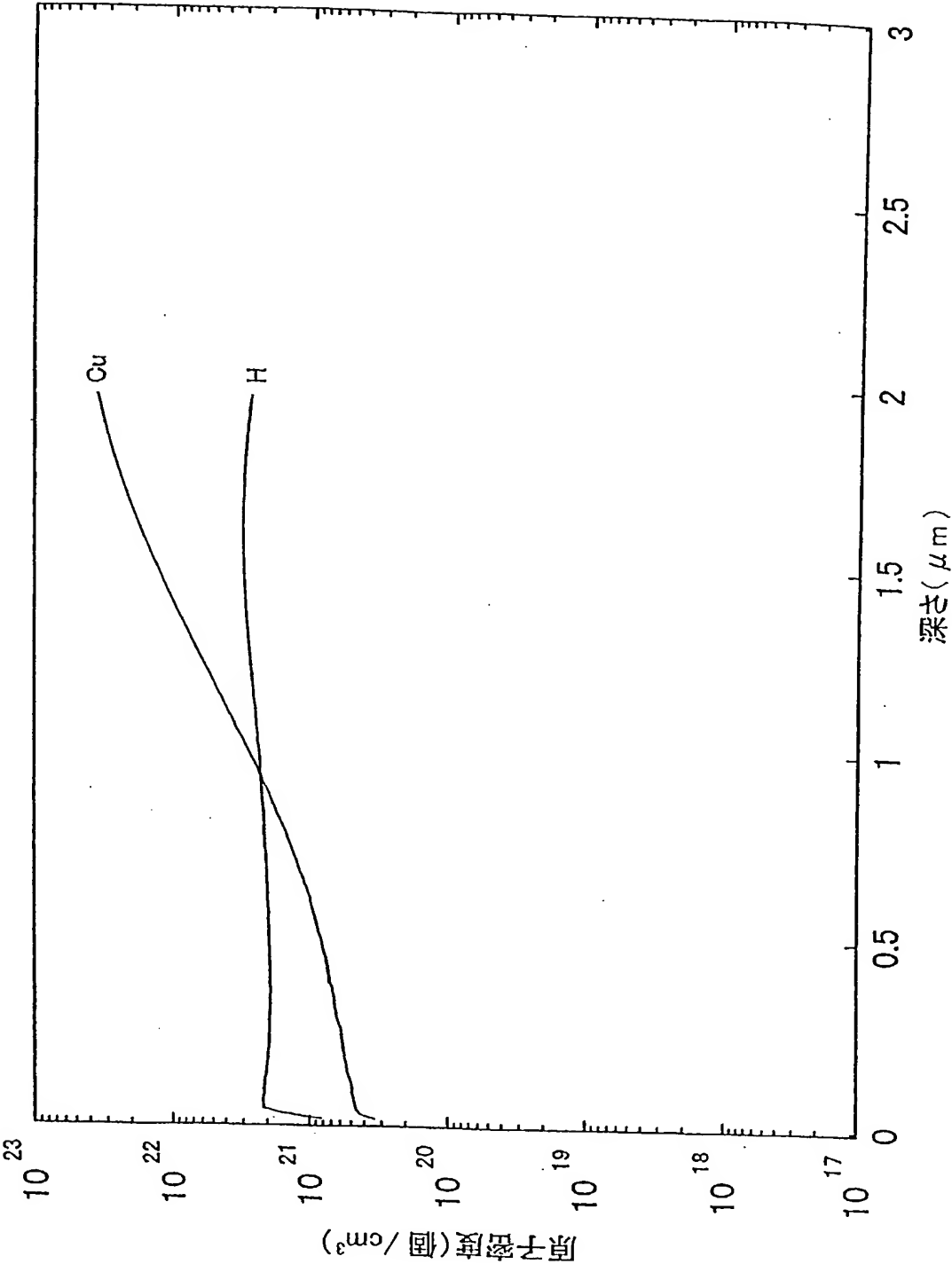


図 58



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M 4/66, 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M 4/66, 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-12088, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1, 2; Par. Nos. 0005, 0010 to 0013, 0040, etc. (Family: none)	1-14, 16-23, 34-47
EX	JP, 2000-11997, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1 to 7; Par. Nos. 0005, 00030 to 0033, etc. (Family: none)	1-4, 8-14, 34-37 , 42-47
EX	JP, 2000-12091, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1 to 7; Par. Nos. 0005 to 0008, 0021 to 0026, 0030 to 0034, 0041, etc. (Family: none)	1-4, 8-14, 34-37 , 42-47
X Y	JP, 11-233116, A (Canon Inc.), 27 August, 1999 (27.08.99), Claims 1 to 41; Par. Nos. 0012 to 0027, 0033, 0038, 0042, 0043, 0056 to 0061, example, etc. (Family: none)	1-4, 8-37, 42-47 5-7, 38-41, 48
X	JP, 9-147856, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 June, 1997 (06.06.97),	1-6, 8-14, 16-23 , 34-39, 41-47

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2000 (12.12.00)

Date of mailing of the international search report
26 December, 2000 (26.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Claims 1 to 4; Par. Nos. 0050, 0051, 0059, 0068 to 0069, etc. (Family: none)	7, 15, 24-33, 40, 48
X	JP, 11-283628, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99),	1-4, 8-14, 34-37, 42-47
Y	Par. Nos. 0009 to 0018, 0037 to 0038, etc. (Family: none)	5-7, 15-33, 38-41, 48
X	EP, 855752, A (CANON KABUSHIKI KAISHA), 29 July, 1998 (29.07.98),	1-4, 8-23, 34-37, 42-47
Y	Claims 1-135, page 7, lines 20-34, page 8, lines 13-28, page 10, line 49 to page 11, line 3, section of "FORMATION OF ELECTRODE MATERIAL LAYER", (& JP, 11-242954, A, Claims 1 to 135; Par. Nos. 0030 to 0036, 0058 to 0115, etc. & CA, 2228095, A & CN, 1194472, A & KR, 98070935, A)	5-7, 15, 24-33, 38-41, 48
X	US, 5631100, A (Akira Yoshino, et. al.), 20 May, 1997 (20.05.97),	1-7, 30-32, 34-47
Y	Claim 1, column 5, line 24 to column 6, line 17 (& JP, 5-226004, A Claims 1 to 8; Par. Nos. 0029 to 0033, etc. & WO, 9306628, A & EP, 603397, A & CN, 1092208, A)	5-7, 30-32, 38-41
X	JP, 5-74479, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93),	1-7, 30-32, 34-47
Y	Claim 1; Par. Nos. 0007 to 0020; example, etc. (Family: none)	5-7, 30-32, 38-41
Y	JP, 11-135130, A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims 1 to 3, 5, 6; Par. Nos. 0003 to 0007, 0021 to 0026, etc. (Family: none)	5-7, 38-41
Y	JP, 11-86875, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), Claim 1; Par. Nos. 0055 to 0059, 0072, etc. (Family: none)	5-7, 38-41
Y	EP, 910131, A (NGK INSULATORS ,LTD.), 21 April, 1999 (21.04.99), Claims 1-5; Par. Nos. [0010], [0019] (& JP, 11-120990, A, Claims 1 to 5; Par. Nos. 0009, 0015, etc. & CA, 2249935, A)	24-33
Y	JP, 10-326628, A (Mitsubishi Electric Corporation), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims 1 to 10; drawings, etc. (Family: none)	24-33
Y	JP, 10-294098, A (YUASA CORPORATION), 04 November, 1998 (04.11.98), Claims 1 to 5; Par. No. 0010; example, etc. (Family: none)	24-33
Y	JP, 8-255610, A (Canon Inc.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims 1 to 8; Par. Nos. 0016 to 0022, 0033; drawings,	16-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	etc. (Family: none)	
Y	JP, 60-175375, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 September, 1985 (09.09.85), Claims 1, 2; [Summary of the Invention], etc. (Family: none)	16-23
Y	JP, 11-250892, A (YUASA CORPORATION), 17 September, 1999 (17.09.99), Claims 1, 2; drawings, etc. (Family: none)	48
Y	JP, 11-167930, A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 22 June, 1999 (22.06.99), Claim 1; drawings, etc. (Family: none)	48
Y	EP, 854529, A (Mitsubishi Cable industries, Ltd.), 22 July, 1998 (22.07.98), claims 1-10; Figs. 2-4 (& JP, 10-172607, A, Claims 1 to 4; drawings, etc.)	48
Y	JP, 9-17441, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 January, 1997 (17.01.97), Claims 1 to 4; drawings, etc. (Family: none)	48
Y	JP, 5-101830, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 April, 1993 (23.04.93), Claim 1; drawings, etc. (Family: none)	48
A	JP, 10-208740, A (YUASA CORPORATION), 07 August, 1998 (07.08.98), Claims 1-3, etc. (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ . H01M 4/66, 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ . H01M 4/66, 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP, 2000-12088, A, (富士写真フイルム株式会社)、14. 1月. 2000 (14. 01. 00) 請求項 1, 2、段落0005, 0010-0013, 0040など (ファミリーなし)	1-14, 16-23, 34-47
E X	JP, 2000-11997, A, (富士写真フイルム株式会社)、14. 1月. 2000 (14. 01. 00) 請求項 1-7、段落0005, 00030-0033など (ファミリーなし)	1-4, 8-14, 34- 37, 42-47
E X	JP, 2000-12091, A, (富士写真フイルム株式会社)、14. 1月. 2000 (14. 01. 00) 請求項 1-7、段落0005-0008, 0021-0026, 0030-0034, 0041 など (ファミリーなし)	1-4, 8-14, 34- 37, 42-47
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12. 12. 00		国際調査報告の発送日 26.12.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-233116, A, (キャノン株式会社)、27. 8月. 1999 (27. 08. 99) 請求項 1 - 4 1、段落0012-0027、0033, 0038, 0042, 0043, 0056-0061	1-4, 8-37, 42-47
Y	実施例など (ファミリーなし)	5-7, 38-41, 48
X	JP, 9-147856, A, (富士写真フイルム株式会社)、6. 6月. 1997 (06. 06. 97) 請求項 1 - 4、段落0050, 0051, 0059, 0068-0069など (ファミリーなし)	1-6, 8-14, 16-23, 34-39, 41-47 7, 15, 24-33, 40, 48
Y		
X	JP, 11-283628, A, (富士写真フイルム株式会社)、15. 10月. 1999 (15. 10. 99) 段落0009-0018, 0037-0038など	1-4, 8-14, 34-37, 42-47
Y	(ファミリーなし)	5-7, 15-33, 38-41, 48
X	EP, 855752, A, (CANON KABUSHIKI KAISHA), 29. Jul. 1998 (29. 07. 98) claimes1-135, page7, line20-34, page8, line13-28, page10, line49	1-4, 8-23, 34-37, 42-47
Y	-pagell, line3, section of "FORMATION OF ELECTRODE MATERIAL LAYER" (& JP, 11-242954, A, 請求項1-135, 段落0030-0036, 0058-0115など & CA, 2228095, A & CN, 1194472, A & KR, 98070935, A)	5-7, 15, 24-33, 38-41, 48
X	US, 5631100, A, (Akira Yoshino, et. al), 20. May. 1997 (20. 05. 97) claim 1, column5, line24-column6, line17	1-7, 30-32, 34-47
Y	(& JP, 5-226004, A, 請求項1-8、段落0029-0033など & WO, 9306628, A & EP, 603397, A & CN, 1092208, A)	5-7, 30-32, 38-41
X	JP, 5-74479, A, (旭化成工業株式会社)、26. 3月. 1993 (26. 03. 93) 請求項 1、段落0007-0020、実施例など	1-7, 30-32, 34-47
Y	(ファミリーなし)	5-7, 30-32, 38-41
Y	JP, 11-135130, A, (三菱アルミニウム株式会社)、21. 5月. 1999 (21. 05. 99) 請求項 1 - 3, 5, 6、段落0003-0007, 0021-0026など (ファミリーなし)	5-7, 38-41
Y	JP, 11-86875, A, (旭硝子株式会社)、30. 3月. 1999 (30. 03. 99) 請求項 1、段落0055-0059, 0072など (ファミリーなし)	5-7, 38-41
Y	EP, 910131, A, (NGK INSULATORS, LTD.), 21. Apr. 1999 (21. 04. 99) claimes1-5, [0010], [0019] (& JP, 11-120990, A, 請求項1-5, 段落0009, 0015など & CA, 2249935, A)	24-33

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-326628, A, (三菱電機株式会社)、8. 12月1998(08. 12. 98) 請求項1-10, 図面など (ファミリーなし)	24-33
Y	JP, 10-294098, A, (株式会社アサコーポレーション)、4. 11月. 1998(04. 11. 98) 請求項1-5, 段落0010, 実施例など (ファミリーなし)	24-33
Y	JP, 8-255610, A, (キヤノン株式会社)、1. 10月1996(01. 10. 96) 請求項1-8, 段落0016-0022, 0033, 図面など (ファミリーなし)	16-23
Y	JP, 60-175375, A, (日立マクセル株式会社)、9. 9月1985(09. 09. 85) 特許請求の範囲第1項、第2項、[発明の概要]など (ファミリーなし)J	16-23
Y	JP, 11-250892, A, (株式会社アサコーポレーション)、17. 9月1999(17. 09. 99) 請求項1, 2, 図面など (ファミリーなし)	48
Y	JP, 11-167930, A, (新神戸電機株式会社)、22. 6月1999(22. 06. 99) 請求項1, 図面など (ファミリーなし)	48
Y	EP, 854529, A, (Mitsubishi Cable industries, Ltd.), 22. Jul. 1998 (22. 07. 98), claims1-10, Fig2-4 (& JP, 10-172607, A, 請求項1-4, 図面など)	48
Y	JP, 9-17441, A, (三洋電機株式会社)、17. 1月1997(17. 01. 97) 請求項1-4, 図面など (ファミリーなし)	48
Y	JP, 5-101830, A, (旭化成工業株式会社)、23. 4月1993(23. 04. 93) 請求項1, 図面など (ファミリーなし)	48
A	P, 10-208740, A, (株式会社アサコーポレーション)、7. 8月1998(07. 08. 98) 請求項1-3など (ファミリーなし)	1